PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 23/24 — 15. Dezember 1938 — Redaktionsschluß für Nr. 2 am 31. Dezember 1938 — 39. Jahrgang

INHALT:

Vierzehnter Deutscher Physiker- und Mathematikertag in Baden-Baden vom 11. bis 16. September 1938

Dispersion und Relaxation

H. O. Kneser-Marburg, Die akustischen Relaxationserscheinungen. Mit 11 Abbildungen im Text. S. 800.

H. Falkenhagen-Dresden, Relaxation und elektrische Eigenschaften. Mit 6 Abbildungen im Text. S. 806.

C. J. Gorter-Groningen (Holland), Paramagnetische Dispersion und Absorption. Mit 11 Abbildungen im Text. S. 815.

R. de L. Kronig-Groningen (Holland), Zur Theorie der Relaxationserscheinungen. Mit 1 Abbildung im Text. S. 823.

A. Eucken und L. Küchler-Göttingen, Zur Frage der Stoßanregung intramolekularer Schwingungen. Mit 4 Abbildungen im Text. S. 831.

K. Bennewitz und H. Rötger-Jena, Über die innere Reibung fester Körper. II. Mitteilung: Thermische Dämpfung bei Biegeschwingungen. Mit 2 Abbildungen im Text. S. 835.

J. Malsch-Köln, Neuere Versuche zur Struktur, Relaxation und Dispersion in Flüssigkeiten. Mit 5 Abbildungen im Text. S. 840.

E. Fischer-Berlin-Dahlem, Einfluß der Molekelstruktur auf die dielektrische Relaxation. (Nach Versuchen gemeinsam mit F. C. Frank, S. Miyamoto und A. Budó.) Mit 3 Abbildungen im Text. S. 845.

E. Plötze-Freiburg i. Br., Experimentelle Beiträge zu elektrischen Relaxationserscheinungen. Mit 7 Abbildungen im Text. S. 848.

O. Maecks und W. Hanle-Göttingen, Eine neue Meßmethode der Trägheit des Kerreffekts. Mit 5 Abbildungen im Text. S. 852.

Reine Physik

R. Becker-Göttingen, Ferromagnetismus bei hochfrequenten Wechselfeldern. Mit 3 Abbildungen im Text. S. 856.

M. Kersten-Berlin-Siemensstadt, Versuche über reversible und irreversible Wandverschiebungen zwischen antiparallel magnetisierten Weissschen Bezirken. Mit 3 Abbildungen im Text. S. 860.

W. Döring und H. Haake-Göttingen, Die Wandenergie bei großen Barkhausen-Sprüngen. Mit 4 Abbildungen im Text. S. 865.

O. v. Schmidt-Berlin-Gatow, Über Knallwellenausbreitung in Flüssigkeiten und festen Körpern. Mit 19 Abbildungen im Text und auf Tafel XI und XII. S. 868.

R. Auerbach-Berlin, Zur Kolloidphysik disperser Gase. S. 875.

H. Jensen-Hamburg, Die Druck-Dichte-Beziehung der Elemente bei höheren Drucken am Temperatur-Nullpunkt. Mit 2 Abbildungen im Text. S. 877.

W. Bothe-Heidelberg, Kernphysikalische Arbeiten aus dem Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg. Mit 7 Abbildungen im Text. S. 879.

H. Wambacher-Wien, Mehrfachzertrümmerung von Atomkernen durch kosmische Strahlung; Ergebnisse aus 154 Zertrümmerungssternen in photographischen Platten. Mit 14 Abbildungen im Text. S. 883.

H. Neuert-Köln, Über die Winkelverteilung der Kerntrümmer der Umwandlungen $D + D = {}^3H + p$ und ${}^{11}B + p = {}^8Be + \alpha$. Mit 4 Abbildungen im Text. S. 890.

J. Mattauch-Wien, Die Substandards in der Massenspektrographie. Mit 4 Abbildungen im Text. S. 892.

J. Stark und H. Verleger-Berlin-Charlottenburg, Über den Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die Polarisation der Lichtemission im magnetischen Feld. Mit 1 Abbildung im Text. S. 896.

R. Ritschl und R. Siksna-Berlin-Charlottenburg, Zusammenhang zwischen Verstärkung und Schwächung von Serien durch das elektrische Feld. S. 898.

P. Schulz-Berlin, Breite und Verschiebung von Spektrallinien in der Quecksilberhochdruckentladung. Mit 2 Abbildungen im Text. S. 899.

F. Rössler und F. Schönherr-Berlin, Über die Strahlung der Wellenlänge 2537 Å in der Quecksilberniederdruckentladung. Mit 7 Abbildungen im Text. S. 902.

H. Greinacher-Bern, Über die Wirkungsweise des Funkenzählers. Mit 1 Abbildung im Text. S. 906.

R. Schade-Berlin-Siemensstadt, Über die Ursache des Abreißens von Zählrohrentladungen. Mit 2 Abbildungen im Text. S. 908.

P. Henninger-Erlangen, Über das Verhalten von Halbleitern im Hochfrequenzfeld. S. 911.

W. Kluge-Berlin, Das Verhalten zusammengesetzter Photokathoden des K, Rb und Cs im Ultravioletten. Mit 4 Abbildungen im Text. S. 911.

H. Teichmann-Dresden, Zur Wirkungsweise zusammengesetzter Photokathoden. Mit 3 Abbildungen im Text. S. 914.

R. Kollath-Berlin-Reinickendorf-Ost, Einige Versuche zur Sekundärelektronen-Emission. Mit 6 Abbildungen im Text. S. 916.

H. Boochs-Köln, Über Elektroneninterferenzen. S. 919.

H. Welker-München, Über ein elektronentheoretisches Modell des Supraleiters. Mit 3 Abbildungen im Text. S. 920.

Th. Förster-Leipzig, Die Lichtabsorption von Kohlenwasserstoffen nach der Quantenmechanik. Mit 1 Abbildung im Text. S. 925.

Licht

F. Jentzsch-Berlin, Über optische Abbildung. Mit 3 Abbildungen im Text. S. 928.

H. Boersch-Berlin-Reinickendorf-Ost, Zur Bilderzeugung im Mikroskop. Mit 8 Abbildungen auf Tafel XIII. S. 933.

H. Schober-Wien, Neuere Untersuchungen über Sehschärfe, Auflösungsvermögen der optischen Instrumente und besonders des menschlichen Auges. S. 934.

A. Schleede und B. Bartels-Berlin, Untersuchungen über das An- und Abklingen des Leuchtvorganges bei Phosphoren. 1. Mitteilung. Mit 14 Abbildungen im Text. S. 936.

M. Schön-Berlin, Zur Physik der Strahlungsumwandlung durch Leuchtstoffe. Mit 1 Abbildung im Text. S. 940.

R. Rompe und W. Thouret-Berlin, Quecksilberdampflampen hoher Leuchtdichte. Mit 5 Abbildungen im Text. S. 944.

J. Kern und H. Krefft-Berlin, Eigenschaften der Quecksilberhochdrucklampen mit mehreren Entladungsbögen. Mit 9 Abbildungen im Text. S. 947.

P. Jordan-Rostock, Zur Analyse der biologischen Wirkung von Strahlungsquanten. S. 951.

K. Sommermeyer-Freiburg i. Br., Über die Primäreffekte der Strahlenwirkung auf Drosophila-Eier. Mit 3 Abbildungen im Text. S. 953.

Besprechungen. S. 956.

Nachrichten. S. 958.

Titel und Register des Bandes.

Vierzehnter Deutscher Physiker- und Mathematikertag in Baden-Baden

vom 11. bis 16. September 1938

Dispersion und Relaxation

Die akustischen Relaxationserscheinungen

Von H. O. Kneser, Marburg

Mit 11 Abbildungen im Text

Inhalt. I. Allgemeines über akustische Relaxation, Schallabsorptions- und -dispersionsformel. II. Schallabsorption und -dispersion in Gasen; die Relaxationszeit, ihre molekularkinetische Deutung, ihre Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Fremdgaszusätzen. III. Schallabsorption und -dispersion in Flüssigkeiten; Abschätzung der Relaxationszeit; Deutungsversuche. — Zusammenfassung. — Schrifttum.

I. Allgemeines über akustische Relaxation, Schallabsorptions- und -dispersionsformel

Wenn in der Thermodynamik von Kompression und Dilatation eines Körpers die Rede ist, so sind damit Vorgänge gemeint, bei denen der Körper nur Gleichgewichtszustände durchläuft. Wenn wir von akustischen Relaxationserscheinungen reden, meinen wir gerade solche Kompressionen und Dilatationen, bei denen Abweichungen vom Gleichgewicht und daher auch Abweichungen von den thermodynamischen Gesetzen auftreten. Natürlich werden sie sich besonders bei schnellen Zustandsänderungen bemerkbar machen, und das geeignete Mittel, sie zu studieren, sind Schallwellen.

Was sich bei Kompression eines Körpers abspielt, kann man sich folgendermaßen vorstellen: Die Molekeln erhalten zunächst nur Translationsenergie, die sich dann in einem bestimmten Verhältnis auf alle übrigen Freiheitsgrade verteilt. Bei sehr schneller Kompression vollzieht sich diese Aufteilung mit merklicher Verzögerung, und es werden keine Gleichgewichtszustände durchlaufen. Man kann also — zunächst einmal ohne genaue Definition — unterscheiden zwischen äußerer Energie E_a, die von den Molekeln unmittelbar übernommen wird, und innerer Energie E_i, die dann auf andere Freiheitsgrade weitergeleitet wird. Bei schneller Zufuhr von Kompressionsenergie ergibt sich dann etwa folgendes Bild (Abb. 1): Die gesamte Energiezufuhr ΔE kommt zunächst E_a zugute, E_a steigt über den neuen Gleichgewichtswert hinaus und sinkt dann erst langsam auf ihn hinab. Das Volumen (v) zeigt natürlich einen der Gesamtenergie E entsprechenden Verlauf, der Druck aber ist wesentlich durch diejenigen Freiheitsgrade bestimmt, die der Volumverminderung entgegenwirken, also die Kompressionsenergie primär aufnehmen; d. h. durch E_a. Man erkennt, daß jetzt der Körper einer Volumverkleinerung einen stärkeren Widerstand entgegensetzt als normal. Er ist weniger kompressibel; um so weniger, je schneller die Kompression vonstatten geht.

Auf die Ausbreitung von Kompressionswellen, also von Schall, wirkt sich das so aus: Mit wachsender Frequenz zeigt sich der Körper immer weniger kompressibel; die Schallgeschwindigkeit

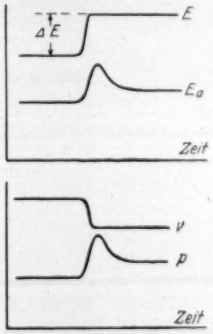


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der Zustandsgrößen bei schneller Kompression

steigt also an. Außerdem sieht man leicht ein, daß unter diesen Umständen bei der Kompression mehr Arbeit geleistet werden muß, als bei der Dilatation wieder frei wird. Bei einem Kreisprozeß bleibt Energie im Körper zurück. Der Schallwelle wird also dauernd Energie entzogen und irreversibel in Wärme verwandelt. Die Schallwelle erfährt Dispersion und Absorption.

Bei ganz hohen Frequenzen strömt überhaupt keine Energie mehr in die inneren Freiheitsgrade ein; Anomalien der Schallausbreitung treten dann auch nicht mehr auf. Die Schallgeschwindigkeit wird wieder frequenzunabhängig; die Absorption sinkt wieder auf 0.

Zwei Größen bestimmen den Absorptions- und Dispersionsverlauf:

1. Eine dimensionslose Größe η, die als „Energieanteil" bezeichnet sei; sie hängt eng zusammen mit dem Verhältnis zwischen innerer und äußerer Energie.
2. Die Relaxationszeit oder Einstelldauer des Energiegleichgewichts τ.

Die Durchrechnung auf Grund ganz einfacher und selbstverständlicher Ansätze führt zu einem komplexen Ausdruck für die Schallgeschwindigkeit:

$$\frac{V^2}{V_0^2} = \frac{1 + i\omega\tau(1+\eta)}{1 + i\omega\tau}$$

[ω = Kreisfrequenz; $V_0 = V(\omega = 0)$]. Es ist genau die gleiche Formel, auf die auch Debyes Theorie der elektrischen Relaxationserscheinungen führt. Man hat hier also auch den gleichen, in Abb. 2 dargestellten Absorptions- und Dispersionsverlauf zu erwarten. (Mit μ ist der Absorptionskoeffizient je Wellenlänge λ gemeint).

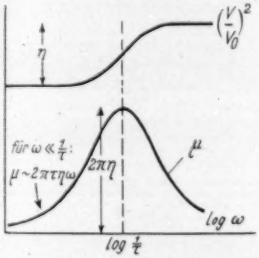


Abb. 2. Absorptions- und Dispersionskurve, allgemein

Diese Absorptions- und Dispersionserscheinungen werden in Gasen in vollem Umfang beobachtet. In Flüssigkeiten findet man wenigstens Ansätze. In festen Körpern fehlt es auch daran, weil die erforderlichen Meßmethoden noch nicht zur Verfügung stehen. — Dagegen machen sich in Festkörpern andere als die eben skizzierten Relaxationserscheinungen bemerkbar, die nicht durch Kompression, sondern durch Verbiegung ausgelöst werden. Von diesen wird Hr. Bennewitz berichten.

II. Schallabsorption und -dispersion in Gasen; die Relaxationszeit, ihre Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Fremdgaszusätzen

Was zunächst das Verhalten der Gase anbelangt, so konnte eigentlich nie ein Zweifel darüber bestehen, daß die beschriebenen Anomalien der Schallausbreitung auftreten müssen. Die Frage war nur: Wie groß ist die Relaxationszeit, mit anderen Worten, bei welchen Frequenzen kann man Schallabsorption und -dispersion erwarten?

Eine Abschätzung, wie sie Debye für die elektrische Relaxationszeit erfolgreich durchgeführt hat, ist hier nicht möglich. H. A. Lorentz, der bei der kinetischen Behandlung der Schallausbreitung diese Frage diskutiert hat, glaubte, Relaxation würde sich nur bei unerreichbar hohen Frequenzen bemerkbar machen. Boltzmann andererseits äußert einmal die Vermutung, das Fehlen der Schwingungsfreiheitsgrade in der spezifischen Wärme mancher 2-atomiger Gase rühre vielleicht davon her, daß die Einstelldauer des Energiegleichgewichts außerordentlich lang sei und bei normaler Versuchsdauer nicht erreicht würde. Tatsächlich treten Absorption und Dispersion bei Gasen in experimentell sehr gut zugänglichen Frequenzbereichen auf.

Die Stärke der Absorption und Dispersion ist sehr verschieden. Zur Deutung hat sich in allen Fällen die folgende Arbeitshypothese bewährt: Translations- und Rotationsenergie der Molekeln

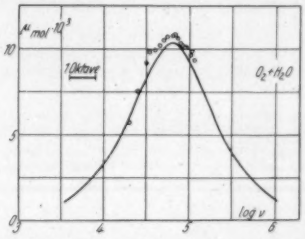


Abb. 3. Schallabsorption in feuchtem Sauerstoff nach Schmidtmüller

werden bei der Kompression praktisch sofort übernommen, die Kernschwingungsenergie dagegen langsam, mit einer merklichen Relaxationszeit. E_a stellt also bei Gasen die Translations- und Rotationsenergie dar, E_i die Schwingungsenergie, die sich ja bei 2- und 3-atomigen Gasen leicht berechnen läßt. Dadurch ist η, und somit die Höhe der Dispersionsstufe und des Absorptionsmaximums bestimmt und in jedem Fall angebbar. 2 Beispiele sollen zeigen, daß diese Arbeitshypothese offenbar das Richtige trifft

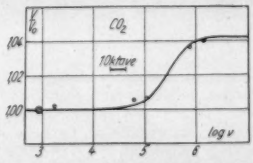


Abb. 4. Schalldispersion in Kohlensäure nach Kneser

(Abb. 3 und 4). Die Kurven sind durch Verschieben parallel zur Aszisse, d. h. durch geeignete Wahl der Relaxationszeit τ den Meßpunkten angepaßt. Die voraus berechnete Höhe des Absorptionsmaximums bzw. der Dispersionsstufe stimmt mit den experimentellen Befunden sehr gut überein. (μ_{mol} bedeutet die gesamte Absorption, vermindert um

den durch innere Reibung und Wärmeleitung bedingten Anteil.)

Das wesentlich Neue, das sich aus diesen Versuchen entnehmen läßt, ist die Größe τ; die Relaxationszeit, mit welcher die Schwingungsenergie sich bei einer Zustandsänderung auf den neuen Zustand einstellt. Ihre molekularkinetische Bedeutung sieht man am einfachsten ein, wenn man einmal annimmt, es werde durch irgendeine Vorrichtung von einem bestimmten Zeitpunkt an den Molekeln alle Translations- und Rotationsenergie E_a entzogen. Die Schwingungsenergie E_i wird sich dann mit der Relaxationszeit τ auf den neuen, d. h. den energielosen Zustand einstellen (Abb. 5). Man erhält einen Abfall von E_i, ganz analog dem

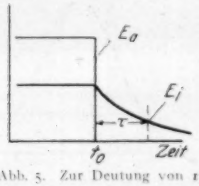


Abb. 5. Zur Deutung von τ

radioaktiven Zerfall und kann — genau wie dort — die Relaxationszeit mit der Lebensdauer der Einzelindividuen identifizieren. Nun möge die Schwingungsenergie in lauter gleiche Quanten aufgeteilt und jede Molekel höchstens mit einem Quant behaftet sein, was ja in sehr viel Fällen bei nicht zu hoher Temperatur einigermaßen zutrifft. Dann ist τ offenbar die Lebensdauer dieser Schwingungsquanten. Aus der Lebensdauer ergibt sich sofort die Übergangswahrscheinlichkeit vom schwingenden in den nichtschwingenden Zustand; sie ist: $A_{1\to 0}$ = mittlere Stoßzeit/τ. $A_{0\to 1}$ erhält man daraus durch Multiplikation mit dem Boltzmann-Faktor. Findet man also Absorption und Dispersion bei niedrigen Frequenzen, so bedeutet das: Die Schwingungsenergie stellt sich nur langsam ein, die Relaxationszeit ist groß, die Schwingungsquanten haben eine lange Lebensdauer, die Übergangswahrscheinlichkeiten sind gering.

Auf diese Weise ergibt sich z. B. für O_2 unter normalen Bedingungen, daß ein Schwingungsquant durchschnittlich länger als $^1/_{1000}$ s existiert, ohne sich in Translations- und Rotationsenergie aufzulösen. Das ist eine überraschend große Lebensdauer. Während dieser Zeit übersteht ja das Quant mehr als 1 Million Zusammenstöße mit anderen O_2-Molekeln! Es erweist sich also als sehr unempfindlich gegen Zusammenstöße mit artgleichen Molekeln. — Eine andere — bis jetzt nicht beantwortete Frage — ist freilich die nach der Lebensdauer einer Molekel im schwingenden Zustand. Diese ist vielleicht viel kürzer, weil beim Zusammenstoß das Quant seinen Besitzer wechseln kann. Dadurch endet zwar der schwingende Zustand der einen Molekel, nicht aber das Quant, das ja nun auf dem neuen Träger weiterexistiert.

Die Deutung der Relaxationszeit als Lebensdauer macht nun die Druckabhängigkeit der Absorption und Dispersion sofort verständlich: Man findet nämlich, daß die Frequenz stärkster Absorption und Dispersion proportional dem Druck ist. Demnach ist die Lebensdauer der Quanten umgekehrt proportional dem Druck und damit der Anzahl der Zusammenstöße je Sekunde; genau wie man nach der genannten Anschauung erwarten muß. — Experimentell wichtig ist dabei, daß man ein schwer zugängliches Dispersionsgebiet unter Umständen durch Druckänderung in einen bequemeren Bereich verlegen kann.

Weniger übersichtlich ist der Einfluß einer Temperaturänderung. Hierbei muß sich sowohl die Stärke, wie die Frequenzlage der Dispersion und Absorption, sowohl η_i wie τ ändern. Die Änderung von η läßt sich vorausberechnen. Für die Lebensdauer τ würde man eine starke Abnahme mit steigender Temperatur erwarten. Sie tritt in der Tat in einigen Fällen auf; in anderen dagegen scheint — überraschenderweise — τ mit der Temperatur zuzunehmen. Hierüber und über die Deutung wird Hr. Eucken vortragen.

Eine weitere, schöne Entdeckung geht auf Eucken und seine Mitarbeiter zurück: nämlich, daß die Schalldispersion sehr stark von der Reinheit des Gases abhängig ist, in dem Sinne, daß das Dispersionsgebiet sich bei geringen Zugaben bestimmter Beimengungen weit nach hohen Frequenzen verschiebt. Die Deutung ist natürlich die: Die Lebensdauer der Schwingungsquanten wird durch Fremdmolekeln stark verkürzt; z. B. bei O_2 durch 1 v. T. NH_3-Molekeln auf den 5. Teil. D. h. das Schwingungsquantum einer O_2-Molekel übersteht zwar etwa 10^6-Zusammenstöße mit artgleichen Molekeln; aber nur etwa 200 Zusammenstöße mit NH_3-Molekeln! Gegen N_2 dagegen erweist es sich als praktisch ebenso unempfindlich wie gegen O_2. — Hier bietet sich die Möglichkeit, die Wechselwirkung verschiedener Molekeln beim thermischen Zusammenstoß zu studieren. — Auf das reiche Material, das bereits vorliegt, kann hier nicht näher eingegangen werden.

Man kann zusammenfassend feststellen, daß zur Beschreibung der beobachteten Relaxationserscheinungen in Gasen dieses einfache Bild ausreicht: Primär und unverzüglich wird bei der Kompression die Translations- und Rotationsenergie aufgenommen; sie geht mit Verzögerung zum Teil in Schwingungsenergie über. Dieses Bild reicht aber nur deswegen aus, weil nur ein beschränkter Frequenzbereich der Beobachtung zugänglich ist. In Wirklichkeit ist der Einstellvorgang

sicher viel komplizierter. Vielleicht kann man ihn sich etwa so vorstellen (Abb. 6): Die bei der Kompression geleistete Arbeit setzt sich zunächst in Translationsenergie der Molekeln parallel zur Kompressionsrichtung um. Von da geht sie auf die anderen translatorischen Freiheitsgrade über. Ein Teil der Translationsenergie wandelt sich um in Rotationsenergie. Aus dem gesamten Energievorrat bildet sich dann ein Teil Schwingungsenergie, und von dieser — wahrscheinlich nicht direkt aus Translations- und Rotationsenergie — wird bei einem teilweise dissoziierten Gas wieder

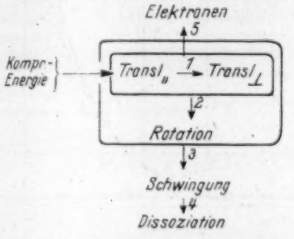


Abb. 6. Ablauf der Einstellung des thermischen Gleichgewichts; schematisch

ein Teil in Dissoziationsenergie weiter verwandelt. Wenn, wie beim NO, der Elektronengrundzustand aufgespalten ist, muß ein Teil der Energie zur Auffüllung des höheren Niveaus (Umkehrung des Elektronenspins) dienen, und dieser wird vermutlich der Translationsenergie entnommen. Jedem Pfeil der Abb. 6 kommt eine bestimmte Relaxationszeit und, wenn diese hinreichend verschieden sind, ein gesondertes Absorptions- und Dispersionsgebiet zu. Für den Übergang (Pfeil) 1 ist τ etwa von der Größe der Stoßdauer, der Energieanteil η sehr groß; das bewirkt ein hohes Absorptionsmaximum bei etwa 10^9 Hz, dessen Ausläufer noch bei hörbaren Frequenzen bemerkbar ist. Es ist die bekannte, sogenannte klassische Absorption, die Stokes aus der Viskosität berechnet hat, und die man in einatomigen Gasen in recht guter Übereinstimmung mit der Theorie findet. Das dem Übergang 2 entsprechende Dispersionsgebiet muß bei niedrigeren Frequenzen liegen; Versuche, es in H_2 bei tiefen Temperaturen aufzufinden, sind bisher fehlgeschlagen. Übergang 3 ist der oben ausführlich Besprochene; τ ist von der Größe 10^{-3} bis 10^{-5} s. Andeutungen von Dispersion, die dem Übergang 4 zukommen, werden in N_2O_4 gefunden; τ ist von gleicher Größenordnung wie für 3, wodurch die Befunde sehr unübersichtlich werden. Der Übergang 5 endlich macht sich, wie wir kürzlich feststellen konnten, im NO bei ganz tiefen Frequenzen (etwa 500 Hz) bemerkbar; ihm kommt also eine Relaxationszeit von etwa 10^{-2} s zu. — Noch komplizierter werden die Verhältnisse bei mehreren Schwingungsfreiheitsgraden oder, wenn bei höheren Temperaturen auch die Teilnahme des 2. und 3. Schwingungsniveaus in Betracht gezogen werden muß.

Bei Gasen übersieht man also den ganzen Einstellvorgang einigermaßen und kann die beobachteten Relaxationserscheinungen bestimmten molekularen Prozessen zuordnen.

III. Schallabsorption und -dispersion in Flüssigkeiten; Abschätzung der Relaxationszeit; Deutungsversuche

Ganz anders, viel weniger klar liegen die Dinge bei Flüssigkeiten. Das kommt vor allem daher, daß man nur etwa zwischen 0,5 und 50 MHz einwandfrei messen kann. In diesem Bereich beobachtet man zwar auch starke Absorption und gelegentlich Dispersion. Der Absorptionskoeffizient je Wellenlänge wächst auch im allgemeinen proportional der Freuquenz, wie man es für Relaxationsabsorption unterhalb des Maximums erwarten muß (vgl. Abb. 2). Aber ein Absorptionsmaximum wird in keinem Fall beobachtet.

Es ist daher auch eine ganz andere Deutungsmöglichkeit eingehend diskutiert worden: Es ist versucht worden, die beobachtete Intensitätsabnahme als Diffusion zu deuten, die die Schallwellen erleiden müssen, wenn — wie man vielleicht annehmen kann — die Flüssigkeit nicht homogen, sondern von kleinen Bereichen stark abweichender Kompressibilität durchsetzt ist. Zu Formeln, die sich an der Erfahrung prüfen lassen, hat sich diese Vorstellung nicht ausbauen lassen.

Andererseits findet man im akustischen Verhalten der Flüssigkeiten starke Analogien zu dem der Gase, das doch zweifellos durch Relaxation bestimmt ist: So hängt z. B. bei Benzol die Schallabsorption stark von der Reinheit des Stoffes ab, genau wie bei Gasen; ferner zeigt das einatomige Quecksilber, bei dem man wohl kaum Relaxation erwarten kann, eine sehr geringe Absorption, die sich allein durch den Einfluß der Wärmeleitung deuten läßt. Nach alledem erscheint es am vernünftigsten, die vorliegenden Messungen als Relaxationserscheinungen zu deuten.

Typisch für die meisten untersuchten Flüssigkeiten ist das Verhalten des Benzols (Abb. 7). μ ist etwa 100mal so groß wie man allein aus dem Einfluß von innerer Reibung und Wärmeleitung (μ_{klass}) berechnet, und wächst nahezu linear mit der Frequenz. Nach höheren Frequenzen sollte man ein Umbiegen der Kurve erwarten zu einem Maximum, das nicht unterhalb von $6 \cdot 10^7$ Hz liegen kann, so daß die Kurve in dem schraffierten Gebiet verlaufen muß. Die Relaxationszeit kann demnach nicht größer als $3 \cdot 10^{-9}$ s sein.

Unverkennbare Abweichungen von diesem typischen Verhalten zeigen nur Essigsäure, Methyl- und Äthylazetat (Abb. 8). Das steile Maximum ist sicherlich nicht durch Relaxation zu deuten.

Beim Wasser (Abb. 9) findet man oberhalb 10^7 Hz einigermaßen frequenzproportionalen Anstieg von μ, der auf den Wert $\tau < 0{,}8 \cdot 10^{-9}$ s

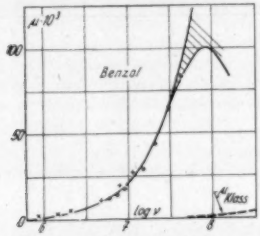


Abb. 7. Schallabsorption in Benzol nach Claeys, Errera und Sack (×), Biquard (+) und Grobe (○)

schließen läßt. Dem durch das schraffierte Gebiet begrenzten Verlauf der Absorptionskurve entspricht ein ebenso gekennzeichnetes Gebiet für die Dispersionskurve. Damit ist die eine der vorliegenden beiden Dispersionsmeßreihen (○) vereinbar, die andere (+) nicht. Der letzteren kann man umgekehrt eine Dispersionskurve anpassen,

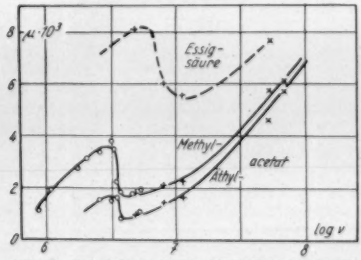


Abb. 8. Schallabsorption in CH_3COOH, CH_3COOCH_3 und $CH_3COOC_2H_5$ nach Claeys, Errera und Sack (○), Biquard (+) und Bär (×). Die Werte für CH_3COOH sind mit dem Faktor 3 zu multiplizieren

deren zugeordnete Absorptionskurve (– – –) in stärkstem Widerspruch zu den Messungen steht. Bemerkenswert ist ferner, daß bei den tiefen Frequenzen die — hier besonders zuverlässigen — Messungen offenbar nicht gegen $\mu = 0$ tendieren. Man kann vermuten, daß sich hierin ein weiteres Absorptionsgebiet unterhalb $3 \cdot 10^6$ Hz ($\tau > 5 \cdot 10^{-8}$ s) ankündigt.

In wäßrigen elektrolytischen Lösungen wird μ im allgemeinen größer gefunden als im Wasser. $MgSO_4$-Lösungen (Abb. 10) zeigen diesen Effekt deutlich und außerdem, daß mit steigender Konzentration Sättigung eintritt. Wieder ist unverkennbar, daß μ nach tiefen Frequenzen nicht

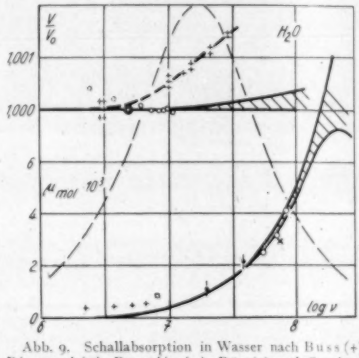


Abb. 9. Schallabsorption in Wasser nach Buss (+), Biquard (□), Bazulin (•), Bär (○) und Grobe (×). Schalldispersion nach Dutta (+) und Schreuer (○)

monoton gegen 0 strebt. Die gestrichelte Kurve ist identisch mit der ausgezogenen der Abb. 9.

Aus dem Anwachsen von μ_{mol} mit der Frequenz läßt sich das Produkt $2\pi\tau\eta$ berechnen (vgl.

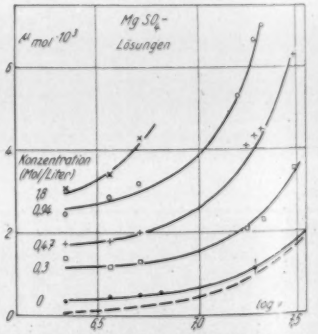


Abb. 10. Schallabsorption in $MgSO_4$-Lösungen nach Buss (unterhalb 10^7 Hz) und Bazulin (oberhalb 10^7 Hz)

Abb. 2). Das Ergebnis ist für sämtliche untersuchten Flüssigkeiten in Zahlentafel 1 zusammengestellt. Irgendeine Beziehung dieser Zahlen zu anderen Molekelkonstanten hat sich bisher nicht aufdecken lassen.

Zahlentafel 1

$\mu = C \cdot \omega$, wenn $\omega\tau \ll 1$

$\longrightarrow 2\pi \cdot \tau \cdot \eta$

Hg	$< 1 \cdot 10^{-12}$ s
H_2O	$7 \cdot 10^{-12}$ s*)
CS_2	$3700 \cdot 10^{-12}$ s
CCl_4	$140 \cdot 10^{-12}$ s
$CHCl_3$	$150 \cdot 10^{-12}$ s
Benzol	$420 \cdot 10^{-12}$ s
Toluol	$32 \cdot 10^{-12}$ s
Xylol	$26 \cdot 10^{-12}$ s
Azeton	$6 \cdot 10^{-12}$ s

*) oberhalb 10^7 Hz

Das Gleiche gilt für den Einfluß verschiedener gelöster Salze auf den Absorptionskoeffizienten des Wassers (Zahlentafel 2). Bei den letzten 6 Salzen scheint sich ein Anwachsen mit dem Molekulargewicht und der Wertigkeit des Kations anzukündigen; doch widersprechen dem die unmittelbar vorhergehenden.

Zahlentafel 2

$\frac{\mu}{\omega} = 2\pi \cdot \tau \cdot \eta$ für wäßrige Lösungen $\left(\frac{1}{8} \frac{\text{Mol}}{\text{l}}\right)$

in 10^{-12} s			
H_2O	7	$Cu(NO_3)_2$	10
		$Cd(NO_3)_2$	10
		$Pb(NO_3)_2$	12
KCl, NaCl, KBr		$(NH_4)_2SO_4$	11
		Na_2SO_4	12
		K_2SO_4	11
$NaNO_3$, KNO_3, $AgNO_3$, $MgCl_2$, $SrCl_2$	≈ 7 [bis zu 1 Mol/l]	$MgSO_4$	14
		$MnSO_4$	23
		$NiSO_4$	20
		$CuSO_4$	23
		$CdSO_4$	29
		$Al_2(SO_4)_3$	52

Eine endgültige Klärung wird erst gelingen, wenn die Versuche auf einen größeren Frequenzbereich ausgedehnt werden, nach tiefen, sowohl wie besonders nach hohen Frequenzen. In dieser Richtung liegen Ansätze vor mit einer ganz anderen Methodik: Durch Untersuchung der Wärmewellen, also Schallwellen von etwa der Frequenz 10^9 Hz mittels gestreuten Lichtes. Strahlt man nämlich in eine Flüssigkeit monochromatisches Licht ein, so erscheinen im Streulicht zwei scharfe, gegen die primäre Linie verschobene Linien, die man sich durch Braggsche Reflexion am Wärmewellengitter zustandegekommen denken kann. Die Schärfe der Linien beweist, daß zur Streuung des Lichtes mehrere Schallwellenflächen von nicht allzu verschiedener Amplitude beitragen, daß also der Absorptionskoeffizient μ dieser hochfrequenten Schallwellen höchstens von der Größenordnung 0,5 ist. Aus der Linienverschiebung (und dem Streuwinkel) kann man auf die Geschwindigkeit der Wellen schließen. Aus den Ultraschallversuchen in CCl_4 geht hervor, daß die Absorptionskurve oberhalb der Kurve 1 (Abb. 11) liegen muß; aus den Streulichtversuchen, daß sie unterhalb der durch Pfeil gekennzeichneten Stelle verlaufen muß. Die numerierten Kurven sind durch Überlagerung von Relaxations-Absorptionskurven mit der klassischen gewonnen. Bis zur Kurve 3 etwa genügen sie den gestellten Bedingungen. Damit ist die Existenz eines Maximums so gut wie bewiesen. Die aus der Linienverschiebung ermittelte Schallgeschwindigkeit liegt um 15 v. H. höher als diejenige der gewöhnlichen Schallwelle; d. i. etwas mehr als man nach dem Absorptionsverlauf erwarten sollte (vgl. die Dispersionskurven $1 \cdots 3$)[1].

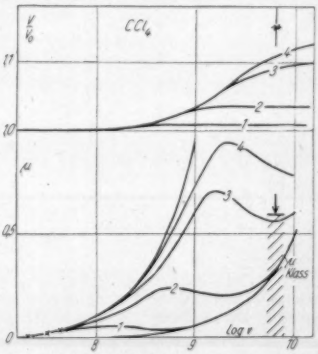


Abb. 11. Schallabsorption und -dispersion in CCl_4, größenordnungsmäßig, nach Grobe (×) und Raghavendra Rao (*)

Unsere derzeitigen Kenntnisse über die akustische Relaxation in Flüssigkeiten sind also noch sehr ergänzungsbedürftig. Wir können zwar aus den Absorptionsdaten $\eta \cdot \tau$ angeben, das Produkt aus dem Energieanteil und der Relaxationszeit; nicht aber den Energieanteil selbst. Das wird erst möglich sein, wenn man die Höhe des Maximums messen kann. Erst dann wird sich auch die Frage mit Sicherheit beantworten lassen, welcher Art die Energieumsetzung ist, die hier zu Relaxationserscheinungen Anlaß gibt. Debye hat zu dieser Frage folgende Vermutung geäußert: Die Flüssigkeiten besitzen eine Struktur, die — nach Vorstellungen, die Bernal über den flüssigen Zustand entwickelt hat — bei Volumverminderung im Sinne einer ausgedehnteren Ordnung verstärkt wird, wobei Energie verbraucht wird. Diesem Vorgang sollte eine merkliche Relaxationszeit zukommen. Da es sich hierbei, wie bei der elektrischen Relaxation um ein Orientierungsphänomen handelt, könnte

[1]) Es muß bemerkt werden, daß der gleiche Autor bei Azeton einen um 20 v. H. unter dem normalen liegenden Wert für die Schallgeschwindigkeit erhält, was durch Relaxation kaum zu erklären sein dürfte.

man eine Relaxationszeit von der gleichen Größenordnung wie dort erwarten; nämlich $\approx 10^{-9}$ s, was mit den experimentellen Daten durchaus vereinbar ist. Es ist klar, daß, wenn sich die Debyesche Vermutung bestätigt, die Schallabsorption und -dispersion sich als ein besonders wirksames Mittel zur Erforschung des flüssigen Zustandes erweisen werden.

Zusammenfassung

Die akustischen Relaxationserscheinungen kommen dadurch zustande, daß bei schneller Kompression die dem Körper zugeführte Kompressionsenergie sich nicht in dem Maße, wie es dem thermischen Gleichgewicht entspricht, auf alle Freiheitsgrade der Molekeln verteilt. Die Folge davon ist eine scheinbar erhöhte Kompressibilität und deswegen eine erhöhte Schallgeschwindigkeit; außerdem wird für Frequenzen von der Größenordnung der reziproken Relaxationszeit der Kreisprozeß irreversibel, und dadurch Schallenergie absorbiert.

Bei Gasen werden die Schallabsorptions- und Dispersionserscheinungen in vollem Umfang beobachtet und können dem Übergang von Translations- und Rotationsenergie in Schwingungsenergie zugeschrieben werden. Die zugehörige Relaxationszeit ist von der Größe 10^{-3} bis 10^{-5} s. Ihr kommt molekularkinetisch die Bedeutung der Lebensdauer der Schwingungsquanten zu.

Bei Flüssigkeiten wird ebenfalls starke Schallabsorption gefunden, die als durch Relaxation bedingt anzusprechen ist; ein Absorptionsmaxium wird aber nicht erreicht. Daher kann für die Relaxationszeit nur eine obere Grenze, nämlich 10^{-8} s angegeben werden, und die Deutung des Relaxationsvorganges bleibt noch unsicher. Es wird vermutet, daß dem Aufbau der Struktur der Flüssigkeit diese Relaxationszeit zukommt.

Schrifttum

Die Daten für die Abbildungen und Zahlentafeln sind folgenden Abhandlungen entnommen:

R. Bär, Helv. Phys. Acta **10** (1937), 332 (Abb. 8 u. 9).
P. Bazulin, C. R. URSS. **19** (1938), 153 (Abb. 9 u. 10; Zahlentafel 2).
P. Biquard, Thèses de Doct. Paris (1935) (Abb. 7, 8 u. 9).
W. Buss, Ann. d. Phys. (5) **33** (1938) 143 (Abb. 9 u. 10).
J. Claeys, J. Errera u. H. Sack, C. R. **202** (1936), 1493 (Abb. 7 u. 8.); Trans. Far. Soc. **33** (1937), 136 (Abb. 8).
A. K. Dutta, Phys. ZS. **39** (1938), 186 (Abb. 9).
H. Grobe, Phys. ZS. **39** (1938), 333 (Abb. 7 u. 9).
H. O. Kneser, unveröff. Messungen (Abb. 4); Ann. d. Phys. (5) **32** (1938), 277 (Zahlentafel 1).
N. Schmidtmüller, Ak. ZS. **3** (1938), 114 (Abb. 3).
E. Schreuer, noch nicht erschienen (Abb. 9).
B. V. Raghavendra Rao, Proc. Ind. Ac. Sci. **7** (1938), 163 (Abb. 11).

(Eingegangen am 4. Oktober 1938)

Relaxation und elektrische Eigenschaften

Von H. Falkenhagen, Dresden

(Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Dresden)

Mit 6 Abbildungen im Text

Inhalt. Einleitung. 1. Die Bedeutung der Debyeschen Relaxationszeit für das Verhalten von Dipolflüssigkeiten gegenüber elektrischen Wellen. 2. Neuere experimentelle Ergebnisse im Zusammenhang mit Debyes Theorie. 3. Quasikristalline Struktur der Flüssigkeiten und dielektrische Verluste. 4. Dielektrische Festkörper und molekulare Rotation. 5. Inhomogene Dielektrika und elektrische Relaxation (Theorie von Maxwell-K. W. Wagner). 6. Elektrische Relaxation und flüssige starke Elektrolyte. — Schlußbemerkungen. — Zusammenfassung.

Einleitung

Die dielektrischen Wechselstromverluste deutet man heute als elektrische Relaxation. Sie spielen in der Fernmeldetechnik eine große Rolle und sind so niedrig wie möglich zu halten. Da sie mit wachsender Frequenz mehr und mehr ansteigen, und da man heute zu höheren Frequenzen übergeht, so wachsen die Anforderungen an die Isolierstoffe immer mehr an. Ihre Kenntnis ist daher nicht nur wissenschaftlich, sondern auch praktisch von großer Bedeutung. Einerseits handelt es sich darum, die Hochfrequenzverluste möglichst niedrig zu halten, andererseits sollen die Isolierstoffe eine möglichst hohe temperaturunabhängige Dielektrizitätskonstante besitzen. Eine systematische experimentelle und theoretische Erforschung der dielektrischen Werkstoffe ist daher wünschenswert. Wir wenden uns zunächst den theoretischen Deutungsversuchen der dielektrischen Wechselstromverluste zu.

1. Die Bedeutung der Debyeschen Relaxationszeit für das Verhalten von Dipolflüssigkeiten gegenüber elektrischen Wellen

Zahlreiche Flüssigkeiten zeigen eine Abnahme der DK.[1]) mit wachsender Frequenz, verbunden mit Absorption der elektrischen Wellen. Die von Debye[2]) gegebene Deutung basiert auf der Existenz polarer Molekeln. Für genügend langsam zeitlich veränderliche elektrische Feldstärken vermag nämlich die Einstellung der Dipolachsen der elektrischen Feldstärke zu folgen, während dies jedoch für sehr rasch veränderliche Felder nicht mehr möglich ist. Für solche rasche Frequenzen liefern also die fertigen Dipole kaum mehr einen Beitrag zum elektrischen Moment der Volumeneinheit und damit der Molekularpolarisation; es kommt für letztere dann nur noch der Deformierungsanteil zufolge der Verschieblichkeit der Ladungen in der Molekel in Betracht; demgemäß nimmt die DK., in dem Gebiet,

[1]) DK. bedeutet im folgenden Dielektrizitätskonstante.
[2]) P. Debye, Ber. d. D. Phys. Ges. **15** (1913), 777; J. J. Tummers, Diss. Utrecht (1914).

wo mit zunehmender Frequenz die Dipoleinstellung immer unvollständiger wird, mit wachsender Frequenz ab. Das Gebiet der anomalen Dispersion ist durch die Relaxationszeit τ der Dipole bestimmt, die folgendermaßen definiert ist: Denkt man sich in der Flüssigkeit plötzlich das elektrische Feld abgeschaltet, so werden die Dipolmolekeln bis zur völlig regellosen Verteilung eine bestimmte Zeit benötigen, die von der Größenordnung der Relaxationszeit τ ist. Für τ ergibt die Debyesche Theorie:

$$\tau = \frac{\varrho}{2kT} \tag{1}$$

(k = Boltzmannsche Konstante, T = absolute Temperatur); die Reibungsgröße der Rotation ϱ ist nach Stokes durch

$$\varrho = 8\pi\eta a^3 \tag{2}$$

bestimmt (η = Koeffizient der inneren Reibung). Man denkt sich also die polare Molekel als ein kugelförmiges Teilchen vom Halbmesser a, das bei seiner Rotation Reibungswiderstände erfährt. Diese Zeit τ entspricht elektrischen Wellenlängen, bei denen tatsächlich anomale Dispersion beobachtet wird[2]). Da weiter zwischen Feldstärke und dielektrischer Polarisation zufolge der endlichen Relaxation eine Phasendifferenz besteht, treten dielektrische Verluste auf, was der Ausdruck für den elektrischen Leistungsverbrauch leicht erkennen läßt; d. h. es findet eine Absorption der elektrischen Wellen statt. Die Debyeschen Formeln für die Dielektrizitätskonstante (DK.) ε' bzw. die Absorptionsgröße ε'' in Abhängigkeit von der auf das Vakuum bezogenen Wellenlänge λ lassen sich auf folgende übersichtliche Form bringen, die in den experimentellen Arbeiten vielfach verwendet wird:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon' &= \frac{n_D^2\lambda_s^2 + \varepsilon_0\lambda^2}{\lambda^2 + \lambda_s^2}\,, \\ \varepsilon'' &= \frac{\left(\varepsilon_0 - n_D^2\right)\lambda\lambda_s}{\lambda^2 + \lambda_s^2}\,. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Hierin bedeuten: ε_0 die statische DK., n_D den optischen auf die D-Linien von Na bezogenen Brechungsindex und λ_s die für das Dispersions- und Absorptionsgebiet charakteristische Sprungwellenlänge. Bei Berücksichtigung einer von Hackel[4]) stammenden, dem experimentellen Befund angepaßten Modifikation der Debyeschen Theorie ist die stark temperaturempfindliche Sprungwellenlänge definiert vermöge

$$\lambda_s = \frac{\varepsilon_0 + 2}{n_D^2 + 2}\, 2\pi c\tau' \tag{4}$$

($c = 3\cdot 10^{10}$ cm/s). In der ursprünglichen Debyeschen Theorie steht an Stelle von τ' die Relaxationszeit τ. Debye[5]) wies schon darauf hin, daß wegen der Rotationsbehinderung der Dipole[6]) τ' oft kleiner als τ ausfällt. Zwischen τ' und τ besteht ein theoretisch noch nicht geklärter Zusammenhang[7]), der sich nach Hackel bei einigen Alkoholen als linear herausstellte, wenigstens im Temperaturbereich $20^0 \cdots 40^0$ C. So ist z. B. beim n-Propylalkohol[8])

$$\tau' = 1{,}43\,\tau - 3{,}76\cdot 10^{-11}. \tag{5}$$

An Stelle von ε'' benutzt man häufig die sich aus der Maxwellschen Theorie ergebende durch Dipolabsorption bedingte Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit $\Delta\varkappa$

$$\Delta\varkappa = \frac{\varepsilon''}{60\,\lambda} = \frac{\left(\varepsilon_0 - n_D^2\right)\lambda_s}{60\left(\lambda^2 + \lambda_s^2\right)}\ \text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}. \tag{6}$$

Nach (3) und (6) ist der Verlauf von ε', ε'' und $\Delta\varkappa$ in Abhängigkeit von λ bestimmt. Der Quotient $\varepsilon''/\varepsilon'$ ist gleich $\operatorname{tg}\delta$ (δ = Verlustwinkel); ε' und ε'' bestimmen nach bekannten Formeln den Brechungsindex n bzw. den Absorptionsindex[9]) $\varkappa$.

Wir weisen noch auf folgendes hin: Auch beim Kerreffekt handelt es sich ähnlich wie bei der Orientierungspolarisation um das Einstellen von Molekeln in einem äußeren Feld. Es existiert also auch eine anomale Dispersion der Kerrkonstante[10]).

2. Neuere experimentelle Ergebnisse im Zusammenhang mit Debyes Theorie[11])

Wenn die Wellenlänge λ groß ist im Vergleich zur Sprungwellenlänge λ_s, geht (6) über in

$$\Delta\varkappa = \frac{\varepsilon_0 - n_D^2}{60}\,\frac{\lambda_s}{\lambda^2}\ \text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}. \tag{6'}$$

[2]) Vgl. Zahlentafel auf S. 809.

[4]) W. Hackel, Phys. ZS. **38** (1937), 195.

[5]) P. Debye, vgl. zusammenfassenden Aufsatz mit zahlreichen Schrifttumsangaben in Angw. Chem. **50** (1937), 3; P. Debye u. W. Ramm, Ann. d. Phys. (5) **28** (1937), 28.

[6]) Näheres vgl. S. 810. [7]) Vgl. S. 809.

[8]) Hackel gibt an Stelle von 1,43 den Wert 1,55 an; indessen paßt 1,43 besser zu den Werten der Hackelschen Zahlentafel. Für n-Propylalkohol ist z. B. $a = 2{,}17\cdot 10^{-8}$ cm; $\tau = 7{,}17\cdot 10^{-11}$ s; $\eta = 0{,}0227$; $\varepsilon_0 = 20{,}5$ bei 20^0 C. Bei $\lambda = 50$ m ist $\Delta\varkappa = 8{,}7\cdot 10^{-7}$ Ohm^{-1} cm^{-1}, während die Niederfrequenzleitfähigkeit $2{,}116\cdot 10^{-7}$ Ohm^{-1} cm^{-1} beträgt (bei 20^0 C). $\Delta\varkappa$ wächst mit abnehmendem λ beträchtlich (vgl. Abb. 2) und beträgt z. B. bei $\lambda = \lambda_s = 70$ cm $1{,}98\cdot 10^{-2}$ Ohm^{-1} cm^{-1}.

[9]) Näheres vgl. bei P. Debye, Polare Molekeln. Leipzig (1929).

[10]) Näheres vgl. bei P. Debye u. H. Sack, Handb. d. Radiologie **6**, Teil 2, 2. Aufl., Leipzig (1934); vgl. auch J. Errera, J. Th. G. Overbeek u. H. Sack, Journ. chim. phys. **32** (1935), 681; vgl. auch O. Maercks u. W. Hanle, Phys. ZS. **39** (1938), 852.

[11]) Zahlreiche experimentelle Angaben (Flüssigkeiten, Isolieröle, Lösungen polarer Molekeln in unpolaren Lösungsmitteln, Festkörper) im Zusammenhang mit Debyes Theorie vgl. bei W. Ziegler, Phys. ZS. **35** (1934), 476; R. Freymann, Les ondes Hertziennes et la structure moléculaire, Paris (1936); C. H. D. Clark, The fine structure of matter: 2. Molecular Polarization, London (1938); F. H. Müller, Dielektrische Verluste im Zusammenhang mit dem polaren Aufbau der Materie, Erg. d. exakt. Naturwiss. **17** (1938), 164ff. Wir ziehen hier nur einige neuere Ergebnisse heran.

Trägt man also $\Delta\varkappa$ in Abhängigkeit von $1/\lambda^2$ auf, so erhält man eine Gerade, deren Neigung λ_s bestimmt. In dieser Weise hat z. B. Hackel[12]) λ_s für einige Alkohole experimentell ermittelt; seine Messungen sind etwa bei 100 m Wellenlänge ausgeführt. Der allgemeine Verlauf von ε', ε'' bzw. $\Delta\varkappa$ für alle Wellenlängen folgt dann aus (3) bzw. (6). In Abb. 1 ist als typisches Beispiel

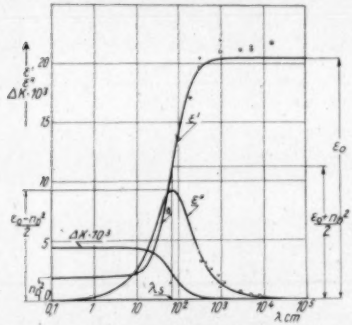


Abb. 1. n-Propylalkohol
○ Malsch, + Mizushima, ⊙ Rudolph, ◇ Szymanowski, × Zouckermann und Freymann, ◎ Åkerlöf
ε', ε'' bzw. $\Delta\varkappa \cdot 10^3$ von n-Propylalkohol in Abhängigkeit von λ

n-Propylalkohol bei 20°C gewählt, wobei das Hackelsche λ_s zugrunde gelegt wurde. Man erkennt, wie gut man die Formeln verwenden kann; die Meßwerte von Mizushima, Åkerlöf, Malsch, Rudolph, Szymanowski[13]) fügen sich gut ein. Es ist bemerkenswert, daß auch Messungen von Schmelzer[14]) bis zu 3 m herab und die bei ganz kurzen Wellenlängen von Ardenne, Gross und Otterbein[15]) für Alkohole relativ gut den Formeln (3) und (6) genügen. Auch die Messungen bei sehr langen Wellen über 150 m von Schreck[16]) ergeben nahezu dieselben λ_s-Werte. Die λ_s nehmen zufolge (4) mit wachsender Temperatur stark ab. Abb. 2 illustriert dies an Hand der $\Delta\varkappa$-Kurven bei den Temperaturen 0°, 20°, 40°C; dabei sind für λ_s die Hackelschen Meßwerte benutzt; die Kurve, die sich auf 0°C bezieht, ist vermöge (5) extrapoliert; da diese Beziehung gut erfüllt ist, dürfte der Fehler der 0°-Kurve nicht groß sein. In die Abbildung sind weiter die Leitfähigkeitswerte für Buna usf., die sich nach Umrechnung aus Meßwerten von Kebbel[17]) ergeben, mit eingetragen;

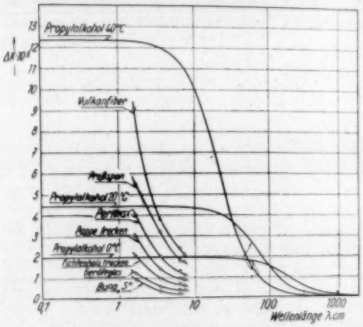


Abb. 2. $\Delta\varkappa = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ an n-Propylalkohol und bei den Temperaturen 0°, 20°, 40°C
○ Kebbel, × Mizushima

man erkennt, daß diese Isolierstoffe mit abnehmender Wellenlänge immer besser leiten. Es gibt außer Alkoholen noch andere Stoffe, deren Verhalten durch die Gl. (3) und (6) gut wiedergegeben wird[18]). Neuerdings hat Hackel[19]) die Sprungwellenlänge für Wasser bei 19°C zu $\lambda_s = 1{,}8$ cm ermittelt. Besonders interessant ist, daß die bei sehr kurzen Wellen (zwischen 1 cm und 10 cm) von Esau und Bäz[20]) gemessenen Werte nahezu auf den nach (3) und (6) zu berechnenden Kurven liegen (vgl. Abb. 3); dabei benutzen Esau und Bäz keine elektrische Methode, sondern eine optische Methode; sie messen also das Reflexions- und Durchlässigkeitsvermögen beim Auftreffen der Wellen auf eine planparallele dielektrische Schicht. Die Durchlässigkeit ergibt nach bekannten optischen Formeln den Absorptionsindex α, die Reflexion ergibt n (vgl. Abb. 4). Die Messungen von Esau und Bäz zeigen den theoretisch nach Debye zu erwartenden Verlauf. In der folgenden Zahlentafel stellen wir die charakteristischen Größen ε_0, n_D^2 und λ_s sowie τ bzw. τ' für einige Dipolflüssigkeiten nach neueren

[12]) W. Hackel, a. a. O.
[13]) S. Mizushima, Bull. Chem. Soc. of Japan **1** (1926), 47, 83, 115, 143, 163; Phys. ZS. **28** (1927), 418; Proc. Imp. Acad. Tokyo **5** (1927), 261; **4** (1928), 205; **5** (1929), 15; G. Åkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc. **54** (1932), 4125; J. Malsch, Ann. d. Phys. (5) **12** (1932), 865; **19** (1934), 707; W. Szymanowski, Journ. Chem. Phys. **1** (1933), 809; Rudolph, Diss. Leipzig (1911). Auch die alten Drudeschen Werte fügen sich gut ein [vgl. Wied. Ann. **61** (1897), 507; J. Malsch, a. a. O.].
[14]) C. Schmelzer, Phys. ZS. **37** (1936), 162; Ann. d. Phys. (5) **28** (1937), 35.
[15]) M. v. Ardenne, O. Gross u. G. Otterbein, Phys. ZS. **37** (1936), 533.
[16]) C. Schreck, Ann. d. Phys. (5) **27** (1936), 261.
[17]) W. Kebbel, Diss. Jena (1938), dem Verf. freundlichst von Herrn Staatsrat Esau zur Verfügung gestellt.
[18]) Näheres vgl. in den S. 807 zitierten Berichten.
[19]) W. Hackel, noch nicht veröffentlicht.
[20]) A. Esau u. G. Bäz, Phys. ZS. **38** (1937), 774.

Messungen von Schmelzer[21]), Hackel[22]), Keutner[23]) sowie Esau und Bäz[24]) zusammen.

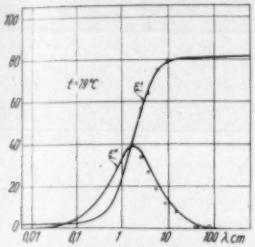


Abb. 3. ε'' bzw. ε' für Wasser in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ nach „Debyes Theorie" (λ_r-Werte nach Hackel)
o gemessen von Bäz, ▷ Seeberger, △ Abadie, □ Drude, — berechnet von Hackel

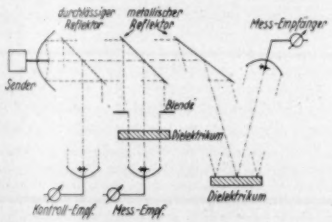


Abb. 4. Zur optischen Meßmethodik von n bzw. α im Bereich der Zentimeterwellen nach Esau und Mitarbeitern

Zahlentafel

	ε_0	n_D^2	$\eta \cdot 10^2$	λ_r in cm	$\tau \cdot 10^{10}$	$\tau' \cdot 10^{10}$	$a \cdot 10^8$	t °C
CH_3OH	31,8	1,77	0,593	12,6	0,123	0,0745	1,875	20
C_2H_5OH	25,16	1,854	1,194	27,9	0,309	0,210	2,02	20
n-C_3H_7OH	20,5	1,917	2,27	70	0,717	0,647	2,16	20
n-C_4H_9OH	17,8	1,958	2,96	100	1,040	1,060	2,24	20
$C_5H_{11}OH$	14	1,982	3,45	139	1,836	1,836	2,59	20
$C_6H_{13}OH$	13,2	2,028	4,54	168	2,331	2,361	2,56	25
$(C_2H_5)_2O$	4,34	1,82	0,234	1,9	0,0970	0,0607	2,37	20
H_2O	81	1,77	1,01	1,84	0,0950	0,00443	1,44	19
C_6H_5Cl	5,6	2,33	0,81	2,1	0,357	0,0635	2,43	25
$(CH_3)_2CO$	20,4	1,85	0,33	0,45	0,0994	0,00683	2,14	25

Die η-Werte sind ebenfalls in der Zahlentafel angegeben. Nach (4) sind die experimentellen Relaxationszeiten τ' berechnet; wählt man die aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung resultierenden Molekelhalbmesser a, so ergeben sich nach (1) die in der Zahlentafel aufgeführten τ-Werte.

[21]) Ch. Schmelzer, Ann. d. Phys. (5) **28** (1937), 35.
[22]) W. Hackel, Phys. ZS. **38** (1937), 195.
[23]) E. Keutner, Ann. d. Phys. (5) **27** (1936), 29.
[24]) A. Esau u. Bäz, a. a. O.

Nach der Theorie ist $\tau\, T/\eta$ konstant. Man erkennt dies leicht, wenn man τ in Abhängigkeit von η/T für verschiedene Dipolflüssigkeiten aufzeichnet; τ' hingegen erfüllt nicht diese lineare Relation (vgl. Abb. 5 am Beispiel des n-Propylalkohols[25]).

Auch die Abhängigkeit von a [vgl. (1)] bewährt sich größenordnungsmäßig. Die Gründe, weshalb τ' von τ abweicht, können nach Debye auf folgendem beruhen: Einmal ist die Stokessche Theorie der Reibung von rotierenden Kugeln nicht auf Flüssigkeiten übertragbar; sodann wird die Relaxationszeit durch die Behinderungsenergie zufolge der quasikristallinen Struktur der Flüssigkeiten im Sinne von Debye[26]) reduziert.

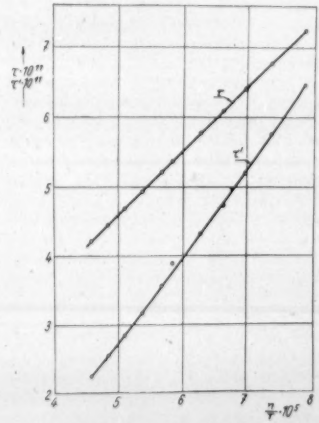


Abb. 5. n-Propylalkohol
Experimentelle τ'-Werte, theoretische τ-Werte in Abhängigkeit von η/T

Auch hochmolekulare Körper, z. B. Polyvinyläther zeigen oft eine Frequenzabhängigkeit von ε', die durch die Debyesche Theorie gut wiedergegeben wird, wofür es viele Beispiele gibt. Die Relaxationszeit hängt nach Perrin[27]) sehr von der Gestalt der Molekel ab. Auch bei Isolierölen spielt außer Ableitungsverlusten auch die Debyesche Theorie eine Rolle. Fuoss[27a]) hat neuerdings den plastischen Körper Polyvinylchlorid untersucht; hier ist ε'' praktisch konstant, so daß eine Verteilung der Relaxationszeiten angenommen werden

[25]) Bei den höheren Alkoholen scheinen die τ'-Werte immer weniger von den τ-Werten abzuweichen.
[26]) Näheres vgl. S. 810.
[27]) F. Perrin, Journ. de phys. **7** (1934), 497; vgl. auch Sv. Arrhenius, Journ. Chem. Phys. **5** (1937), 63; Phys. ZS. **39** (1938), 559; E. Fischer, Phys. ZS. **39** (1938), 845.
[27a]) R. M. Fuoss, Journ. Amer. Chem. Soc. **60** (1938), 451.

muß. Eine Schwierigkeit tritt bei niedrigen Frequenzen auf. Nach der Dipoltheorie sollte ε'' für lange Wellen verschwinden. Fuoss findet experimentell keinerlei Anzeichen hierfür. Auch die Verluste im vulkanisierten Kautschuk deutet man als Dipolverluste. Bei Harzen und Kunstlacken wird auch die Wagnersche Inhomogenitätstheorie[28]) von Wichtigkeit für die dielektrischen Verluste sein; hier hat man es mit polydispersen Systemen zu tun und demzufolge mit einer statistischen Verteilung der Relaxationszeiten; sicherlich spielen aber auch Dipolverluste eine Rolle. In den zuletzt genannten Fällen sind die Gl. (3) und (6) nicht gültig. Dieselben gelten auch für Glyzerin[29]) und zähe Rohrzuckerlösungen[30]) nicht mehr. Zum Teil liegt das wohl an der Natur dieser Flüssigkeiten, zum Teil auch an ihrer Unzuverlässigkeit und Unbeständigkeit. Abweichungen von der Debyeschen Theorie z. B. bei zähen Zuckerlösungen, wo $\Delta\varkappa$ für genügend lange Wellen entgegen der Theorie proportional mit $1/\lambda$ verläuft, treten auch insofern auf, als die DK. bei der relativ kurzen Wellenlänge von 170 cm nicht merklich absinkt, obwohl wir uns bereits hier im Sprungwellenlängengebiet befinden. Tetra-n-Butylammoniumbromid, in Benzol gelöst, zeigt nach Schmelzer[31]) eine beträchtliche Erhöhung der Leitfähigkeit; das hohe Dipolmoment der Ionenpaare ergibt eine große Relaxationszeit und damit bereits bei sehr langen Wellen ein Abweichen von der Funktion $\Delta\varkappa \sim \frac{1}{\lambda^2}$. Der Verlust hängt stark von der Feldstärke ab. Es handelt sich wahrscheinlich um den Dissoziationsspannungseffekt[32]). Zufolge des Einflusses des Feldes verringert sich die Wahrscheinlichkeit zur Bildung der Ionenpaare, und daher sinkt der Verlust. Gleichzeitig muß aber eine Erhöhung der Ionenleitfähigkeit auftreten, die jedoch wesentlich geringer ist als die Verminderung der Dipolleitfähigkeit durch Ionenbildung. Die DK. der Lösung müßte mit wachsender Feldstärke abnehmen, da der von den freien Ionen gebildete Beitrag der Erhöhung der DK.[32]) viel kleiner ist als die Abnahme derselben zufolge Verringerung der stark polaren Ionenpaare. Eine systematische Untersuchung der Dipolelektrolyse scheint von Interesse.

Neuerdings haben Wien und Schmelzer[34]) auch normale Flüssigkeiten als Standardlösungen benutzt, mit denen man die DK. und die Dipolverluste von festen und flüssigen Dielektrika vergleichen kann; eine derartige Normalflüssigkeit ist z. B. ein Wasser-Dioxangemisch.

Auch verdünnte Lösungen polarer Flüssigkeiten in unpolaren Flüssigkeiten sind mehrfach untersucht[35]). Die Hochfrequenzverluste ergaben sich als dem Quadrat der Dipolmomente direkt proportional; ferner wachsen sie bei gleichbleibendem Dipolmoment mit der Molekelgröße, und schließlich darf das Stokessche Reibungsgesetz auch auf molekulare Verhältnisse angewandt werden, wenn man eine innere Zähigkeit benutzt, die sich von der makroskopischen unterscheidet. Erhebliche Unterschiede der Verluste treten auf zwischen Molekeln gleicher Größe, gleichem Moment aber verschiedener Struktur, wie Holzmüller[36]) an isomeren Ketonen zeigen konnte.

3. Quasikristalline Struktur der Flüssigkeiten und dielektrische Verluste

Folgende Tatsachen veranlaßten Debye[37]) zur Annahme einer behinderten Rotation der Dipolmolekel in der Flüssigkeit: Die Molekularpolarisation im flüssigen Zustand ist wesentlich verkleinert gegenüber der im gasförmigen Zustand; die molekulare Kerrkonstante in Lösungen oder reinen Flüssigkeiten ist ebenfalls gegenüber ihrem Gaswert verringert; die quadratische Feldstärkeabhängigkeit der DK. polarer Flüssigkeiten verläuft nicht im Sinne der auf freier Drehbarkeit beruhenden Dipoltheorie; vielmehr ist der Effekt z. B. bei Wasser 3500mal geringer als der berechnete; schließlich haben sich experimentell bei Dipolflüssigkeiten im allgemeinen kleinere Verluste ergeben als nach der ursprünglichen auf freier Drehbarkeit beruhenden Debyeschen Theorie. Debye und Ramm[38]) haben nun untersucht, inwieweit die quasikristalline Struktur der Flüssigkeiten, d. h. die Rotationsbehinderung, diese experimentellen Ergebnisse erklärt. Debye nimmt an, daß die Molekeln mit einer potentiellen Energie $-U\cos\vartheta$ an eine Raumrichtung gebunden sind, die sich im Laufe der Zeit langsam verändert; ϑ bedeutet den Winkel zwischen der augenblicklichen Rotationsachse und dem permanenten Dipol. Rechnet man nun die Dispersion und Absorption aus, so ergibt sich eine Verlagerung des Dispersions-

[28]) Vgl. S. 813.
[29]) P. Girard [Trans. Faraday Soc. **30** (1934), 763] führt das Verhalten von Glyzerin auf Assoziation zurück.
[30]) M. Wien, Phys. ZS. **37** (1936), 155; C. Schreck, Phys. ZS. **37** (1936), 549; J. Malsch, ZS. f. techn. Phys. **17** (1936), 423; E. Keutner, Ann. d. Phys. (5) **27** (1936), 29.
[31]) C. Schmelzer, Phys. ZS. **37** (1936), 162.
[32]) Vgl. L. Onsager, Journ. Chem. Phys. **2** (1934), 599; vgl. auch H. Falkenhagen, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **14** (1935), 169. [33]) Vgl. S. 814.
[34]) W. Hackel u. M. Wien, Phys. ZS. **38** (1937), 767.
[35]) P. Debye, Phys. ZS. **35** (1934), 101; G. Martin, Phys. ZS. **37** (1936), 164; W. Holzmüller, Phys. ZS. **38** (1937), 574; S. Miyamoto u. A. Budó, Phys. ZS. **39** (1938), 587; A. Budó, ebenda **39** (1938), 706; Vgl. auch E. Fischer, Phys. ZS. **39** (1938), 845.
[36]) W. Holzmüller, a. a. O.
[37]) P. Debye, Phys. ZS. **36** (1935), 100, 193.
[38]) P. Debye u. W. Ramm, Ann. d. Phys. (5) **28** (1937), 28. Auch optische und Röntgenuntersuchungen haben die quasikristalline Struktur sichergestellt.

gebietes nach höheren Frequenzen und eine Herabsetzung der Verluste. Beide Fälle $\frac{U}{kT} \ll 1$ bzw. $U \gg kT$ lassen sich behandeln. Besonders in dem letzten Fall, d. h. bei stark assoziierenden oder sehr zähen Flüssigkeiten, werden die dielektrischen Verluste wesentlich geringer; auch tritt hier eine Verlagerung des Dispersionsgebietes zu wesentlich höheren Frequenzen auf; nicht nur die Maximalhöhe der Absorptionskurve, sondern auch die Relaxationszeit werden herabgesetzt. Daher ist es nicht verwunderlich, wenn man nach der ursprünglichen Debyeschen Theorie entweder zu kleine Molekeldurchmesser oder zu geringe Zähigkeiten erhält. Die früher erwähnte Beziehung (5) zwischen τ' und τ von Hackel läßt sich theoretisch noch nicht deuten. Nach Debye wäre $\tau' = A\tau$. Für Propylalkohol müßte nach Debye $A < 1$ sein, während nach Hackel $A > 1$ ist und zudem die Experimente noch eine subtraktive Konstante verlangen [vgl. (5)]. Der einfache Ausdruck von Debye scheint aus diesem Grunde noch nicht ausreichend zu sein[39]). Es würde von Interesse sein, die Beziehung zwischen τ und τ' für möglichst viele Dipolflüssigkeiten über einen weiten Temperaturbereich zu verfolgen und besonders auch verdünnte Lösungen polarer Molekeln in unpolaren Lösungsmitteln zu untersuchen. Wir weisen in diesem Zusammenhang noch auf eine Arbeit von F. H. Müller[40]) hin, der in den Fällen van Arkelscher Assoziation ein Bild für die Debyesche Rotationsbehinderungsenergie entwickelt. Für starke Rotationskopplung ergibt sich $U = C N\mu^2$. Hierin ist N die Zahl der Dipole je cm³, μ das Dipolmoment und C die van Arkelsche Konstante, die nahezu für alle Stoffe denselben Wert besitzt etwa $4\pi/3$. Diese Konstante bleibt angenähert bis zur kritischen Temperatur konstant; innerhalb eines ganz engen Temperaturintervalles bricht hier die volle Rotationskopplung zusammen, ganz ähnlich wie das Temperaturintervall, das den Rotationszustand von dem rotationslosen trennt, sehr eng ist[41]). Der kristallähnliche Zustand der Flüssigkeit bleibt fast bis zur kritischen Temperatur erhalten. Auch für sehr schwache Rotationskopplung findet Müller in verdünnten Lösungen einen Ausdruck[42]) für U.

Debye hat wiederholt darauf hingewiesen, daß die Clausius-Mosottische Beziehung für polare Flüssigkeiten nicht gültig sein kann. Unter Einführung einer charakteristischen Temperatur T_0

$$\frac{4\pi N\mu^2}{9k} = T_0 \qquad (7)$$

läßt sich diese in guter Annäherung auf die Form bringen

$$\varepsilon' - 1 = \frac{3T_0}{T - T_0}. \qquad (8)$$

Diese Gleichung bedeutet aber, daß ε' bei der Curietemperatur T_0 unendlich wird. Man bezeichnet diese Folgerung der Clausius-Mosottischen Relation als $4\pi/3$-Katastrophe, weil sie davon herrührt, daß das innere Feld nach H. A. Lorentz $\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$ gesetzt ist[43]). Unterhalb T_0 müßte analog dem Ferromagnetismus ein stabiler Zustand der permanenten elektrischen Polarisation existieren, d. h. die polaren Flüssigkeiten müßten ferroelektrisch sein, was im allgemeinen nicht der Fall ist. Rechnet man z. B. für HCl bzw. H_2O diese Curietemperatur aus, so ergibt sich 260 bzw. 1200° K. Diese Stoffe zeigen indessen kein ferroelektrisches Verhalten, sogar nicht bei der Temperatur der flüssigen Luft. Auch die Behinderung der freien Rotation im Sinne von Debye[44]) und Fowler[45]) ändert nach van Vleck[46]) nichts an dieser Schwierigkeit.

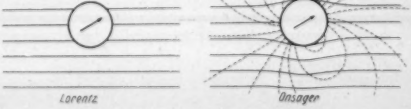


Abb. 6. Zur Theorie des inneren Feldes

Onsager[47]) hat nun mit Hilfe der Elektrostatik eine Kontinuumstheorie des inneren Feldes entwickelt, welche die eben aufgezeigten Schwierigkeiten nicht enthält. Diese Theorie muß zwar noch durch eine Diskontinuumstheorie erweitert werden; indessen enthält sie interessante Folgerungen. Nach Onsager setzt sich das innere Feld aus einem als Folge der äußeren Feldstärke entstehenden direkten Anteil und einem Reaktionsfeld zusammen; letzteres basiert auf der Induktion des Dielektrikums durch den Dipol und weist in dieselbe Richtung wie der Dipol (vgl. Abb. 6). Das Reaktionsfeld liefert zum Drehmoment zufolge

[39]) Die Theorie der Assoziation von Malsch liefert dieselben Formeln wie die Theorie von Debye-Ramm; vgl. J. Malsch, Phys. ZS. **33** (1932), 389; Ann. d. Phys. (5) **29** (1937), 48.

[40]) F. H. Müller, Phys. ZS. **38** (1937), 498.

[41]) R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **149** (1935), 1.

[42]) G. W. Stewart, Trans. Faraday Soc. **29** (1933), 985.

[43]) $\mathfrak{E}$ elektrische Feldstärke, $\mathfrak{P}$ dielektrische Polarisation. Auch die Einführung eines von $4\pi/3$ verschiedenen Faktors nach der Assoziationstheorie von Malsch würde eine Katastrophe zur Folge haben.

[44]) P. Debye, a. a. O.

[45]) R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **149** (1935), 1.

[46]) J. H. van Vleck, Journ. Chem. Phys. **5** (1937), 556.

[47]) L. Onsager, Journ. Amer. Chem. Soc. **58** (1936), 1486.

der Orientierung des Dipols gegenüber dem Feld keinen Beitrag. Es ist nun möglich, das zeitlich gemittelte elektrische Moment der Volumeneinheit zu berechnen und es entsteht in zweiter Näherung für die Differenz, die nach Clausius-Mosotti verschwinden sollte

$$\left.\begin{aligned}\frac{\varepsilon'-1}{\varepsilon'+2}-\frac{4\pi}{3}\left(N p+\frac{N\mu^2}{3kT}\right)\\ =\frac{4\pi N\mu^2}{9kT}(f-1),\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

worin

$$f=\frac{3\varepsilon'(n^2+2)}{(2\varepsilon'+n^2)(\varepsilon+2)} \quad (10)$$

ist. p ist die Polarisierbarkeit der Molekel. Für unpolare Flüssigkeiten $\varepsilon'=n^2$ verschwindet die rechte Seite von (9) und es gilt Clausius-Mosottis Relation. Onsagers Theorie erklärt qualitativ die früher erwähnte Herabsetzung der Dielektrizitätskonstantenänderung in Abhängigkeit von der Feldstärke, auch die Zunahme DK. mit abnehmender Temperatur. Auch fallen die Schwierigkeiten nach Clausius-Mosotti fort, wonach die DK. in der Nähe des Curiepunktes sehr empfindlich in bezug auf Druck, Temperatur, Feldstärke sein sollten, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist, fort. Onsagers Theorie erklärt ferner eine kürzlich von Wyman[48]) aufgestellte empirische Relation, wonach an Stelle von $\frac{\varepsilon'-1}{\varepsilon'+2}$ in gewisser Annäherung $\frac{\varepsilon'+1}{\text{const}}$ zu stehen hat. Trotz allem ist das Problem des inneren Feldes bis heute noch ungelöst[49]).

4. Dielektrische Festkörper und molekulare Rotation

Die dielektrischen Anomalien bei Festkörpern sind außerordentlich mannigfaltig je nach der Molekelgröße, der Molekelform und den Wechselwirkungskräften mit den benachbarten Molekeln, und lassen sich nicht durch eine Theorie zwangsläufig deuten[50]). Einige charakteristische Fälle seien hier aufgezeigt: Bei Nitromethan, Nitrobenzol, Anilin usf. fällt im festen Zustand der Rotationsanteil der Polarisation fort, und es bleibt nur der Deformierungsanteil, d. h. Atom- und Elektronenpolarisation, übrig. Bei der Schmelztemperatur sinkt daher die DK. plötzlich herab. Erwärmt man jetzt wieder, so tauen die Dipole wieder auf, die DK. steigt plötzlich auf den Flüssigkeitswert und ist frequenzabhängig; im festen Zustande findet keine merkliche Dispersion in dem elektrischen Wellenlängengebiet statt. Ganz anders sind die Verhältnisse bei einem zweiten Typus, z. B. Eis. Eis[51]) zeigt eine starke Ähnlichkeit zum Verhalten der polaren Flüssigkeiten, also anomale Dispersion und Absorption. Nach Debye läßt sich dies durch die Annahme einer gewissen Drehungsmöglichkeit der Molekeln deuten; jede Eismolekel kann verschiedene Lagen einnehmen, zwischen denen ein Gleichgewicht besteht, das durch die Wärmebewegung und das elektrische Feld reguliert wird. Beim Anlegen eines Feldes stellen sich die Molekeln in bevorzugte Lagen gemäß einer Relaxationszeit[52]). Zur Erklärung der DK. des Eises genügt eine außerordentlich geringe Beweglichkeit der Molekeln[53]). Bei einem dritten Typus (Beispiel HCl) weicht die DK. unterhalb des Schmelzpunktes über ein weites Temperaturintervall nur wenig von dem Flüssigkeitswert ab; es besteht also noch mehr oder weniger Rotationsmöglichkeit; bei einer bestimmten Temperatur (z. B. 99° K bei HCl) fällt plötzlich die DK. rapide ab[54]); es frieren dann die Rotationsbewegungen ein. Pauling[55]) deutet die Existenz dieser Umwandlungspunkte quantentheoretisch durch Übergang von Oszillation zur Rotation, die durch Potentialschwellen voneinander getrennt sind. Diese Potentialschwellen sind für das Auftreten der Rotation wesentlich. Anwachsen der Molekülgröße und damit des Trägheitsmoments des Moleküls bewirkt eine höhere Potentialbarriere und verhindert Rotation; natürlich spielt auch die Molekelgestalt eine wesentliche Rolle zur Bestimmung des Potentialberges. Bei den Umwandlungspunkten verhält sich auch die spezifische Wärme unstetig[56]). Wenn in einer Molekel, die im

[48]) J. Wyman, Journ. Amer. Chem. Soc. **58** (1936), 1482.
[49]) Vgl. auch de Kronig, Phys. ZS. **39** (1938), 823.
[50]) Alles Nähere vgl. in dem Aufsatz von Ch. P. Smyth, Chem. Rev. **19** (1936), 329; vgl. auch O. Fuchs u. K. L. Wolf, Hand- und Jahrb. d. Chem. Phys. **6**, Abschnitt I, Leipzig (1935).

[51]) J. Errera, Journ. d. Phys. **5** (1924), 304; Trans. Faraday Soc. **24** (1928), 162.
[52]) Die Relaxationszeiten wachsen mit abnehmender Temperatur nach einer Exponentialfunktion, vgl. E. J. Murphy, Elektrochem. Soc. **65** (1934), 135.
[53]) Näheres vgl. P. Debye, Polare Molekeln. Dieses Umklappen der Eismolekeln kann man auch durch eine Änderung der reflektierten Röntgenintensität direkt nachweisen. Der Hugginsche Mechanismus [Journ. Phys. Chem. **40** (1936), 723], der zur Erklärung der DK.-Verschiebungen der Wasserstoffkerne annimmt, trifft daher wohl weniger zu.
[54]) Vgl. auch G. Hettner u. R. Pohlman, ZS. f. Phys. **108** (1937), 45; G. Hettner, Ann. d. Phys. (5) **32** (1938), 141. Es gelingt Hettner unter der Annahme einer Verteilung der Relaxationszeiten die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit in gute Übereinstimmung mit den an festem HCl ausgeführten Messungen von Hettner und Pohlman zu bringen; die τ-Werte sind unterhalb 99° von der Größenordnung 10^{-7} s, oberhalb 99° unmeßbar klein. Nach Hettner gibt es auch oberhalb der Umwandlung im wesentlichen nur Pendelschwingungen [vgl. auch J. Frenkel, Journ. exp. theor. Phys. **6** (1936), 902].
[55]) L. Pauling, Phys. Rev. **36** (1930), 430.
[56]) Eine starke Änderung der spezifischen Wärme und der molekularen Drehung tritt auf beim d-Kampfer [vgl. A. H. White u. S. O. Morgan, Journ. Amer. Chem. Soc. **57** (1935), 2078]. Man findet auch oft Temperaturhysteresisschleifen; d. h. der DK.-Abfall liegt je nach Messungen bei auf- und absteigender Temperatur an verschiedenen Stellen.

festen Zustand als Ganzes starr an eine bestimmte Lage gebunden ist, einzelne Gruppen noch rotieren können, haben wir einen weiteren typischen Fall (z. B. Dimethylsulfat). Beim Erstarren sinkt die DK. um 52 Einheiten auf 8 herab; trotzdem kann die CH_3–O- noch um die S–O-Bindung rotieren und friert bei -71^0 fest, wo die DK. nur noch 3 beträgt. Schließlich erwähnen wir Seignettesalz[57]), das ein ganz kompliziertes Verhalten aufweist. Parallel einer kristallographischen Achse kann es ferroelektrisch sein und DK.-Werte bis 20000 annehmen, wohingegen es parallel den beiden anderen Achsen ein ganz normales elektrisches Verhalten zeigt. Im anomalen Falle tritt Hysterese auf, die stark temperaturabhängig ist; bei der Curietemperatur 23^0 C sinkt die DK. auf normale Werte (etwa 100) herab; oberhalb 23^0 ist der Kristall normal; bei -17^0C existiert noch ein zweiter Curiepunkt; unterhalb -17^0C ist der Kristall normal, d. h. die ferroelektrischen Eigenschaften sind nur auf den Temperaturbereich von -17 bis 23^0C beschränkt. Das innere Feld, das spontane Elektrisierung erzeugt, bricht bei den Curiepunkten zusammen; die spezifische Wärme steigt beim oberen Curiepunkt stark an, weil beim Zusammenbrechen der Elektrisierung Wärme verbraucht wird. Der untere Curiepunkt beruht auf folgendem: Bei sehr tiefer Temperatur sind die Dipole eingefroren. Mit wachsender Temperatur wächst die Zahl der aufgetauten freien Dipole an und als Folge von Richtkräften tritt eine spontane dielektrische Polarisation ein; bei -17^0C sind etwa 80 v. H. aller Dipole aufgetaut. Steigert man jetzt die Temperatur, so ändert sich die Zahl der drehbaren Dipole nur wenig. Im oberen Curiepunkt bricht die spontane Elektrisierung zusammen. Auch KH_2PO_4, KH_2AsO_4, $NH_4H_2PO_4$ und $NH_4H_2AsO_4$ sind seignetteelektrisch. Die anomale Dispersion der DK. aller seignetteelektrischen Stoffe beruht auf piezoelektrischer Resonanz. Die DK. zeigt bei einer bestimmten Temperatur ein ausgeprägtes Maximum. Die Dispersion bei Zentimeterwellen ist noch nicht geklärt.

Auf weitere Fälle, z. B. Essigsäure, gehen wir nicht ein[58]).

5. Inhomogene Dielektrika und elektrische Relaxation (Theorie von Maxwell-K. W. Wagner)

Immer dann, wenn Dielektrika verschiedener DK. und Leitfähigkeit aneinandergrenzen, treten dielektrische Verluste auf, die formal die gleiche Frequenzabhängigkeit zeigen wie polare Flüssigkeiten. Die Behandlung des Zweischichtenkondensators ist einfach[59]) und führt auf eine Relaxationszeit τ_i, die für das Einstellen translatorisch sich bewegender Ladungen von Wichtigkeit ist, z. B. beim Abschalten des Feldes eines Kondensators, und bestimmt ist vermöge

$$\tau_i = 9 \cdot 10^{11} \frac{\varepsilon_1' + \varepsilon_2'}{4\pi (\varkappa_1 + \varkappa_2)}.$$

τ_i ist im allgemeinen viel größer als die Debyesche Relaxationszeit τ.

Auch die Behandlung des Falles mehrerer inhomogener Dielektrika oder beliebig vieler irgendwie angeordneter Inhomogenitäten führt formal zu den gleichen Formeln wie die Dipoltheorie. Stets dann, wenn die Einstellung eines Gleichgewichtes nach dem Schema eines Ein- oder Abschaltvorgangs zeitlich exponentiell verläuft, befolgen ε', ε'', $\operatorname{tg}\delta$ formal dieselben Gleichungen wie nach Debyes Theorie[60]). In seiner ersten Arbeit gibt Wagner[61]) im Anschluß an Maxwell[62]) die allgemeine Theorie ohne einen speziellen Mechanismus der Relaxation zugrunde zu legen. Diese Theorie umfaßt daher sowohl die klassische auf heterogener Struktur beruhende Relaxation wie auch die molekulare Relaxation, die durch die elektrischen Dipole in einem viskosen Medium erzeugt wird. Wagner führt ein statistisches Verteilungsgesetz der Relaxationszeiten nach Art einer Gaussschen Fehlerfunktion ein, das sich experimentell in vielen Fällen bewährt hat. Dieses Gesetz enthält auch den oft gefundenen Potenzverlauf des Nachwirkungsstromes $I \approx B\, t'^{-m}$ (B und m Konstante, t' Zeit). Dieser Ausdruck darf indessen weder auf große, noch auf kleine Zeiten extrapoliert werden[63]), ist also kein Gesetz. Jedoch unterliegt das Wagnersche statistische Verteilungsgesetz diesem Einwand nicht. Eine weitgehende Bestätigung des statistischen Verteilungsgesetzes wurde von Yager[64]) durch Messungen an polydispersen Systemen (z. B. Abietinsäure, Glykol–Phthalat–Harz) erbracht. Speziellere Mechanismen für die Nachwirkung unter Anlehnung an Arbeiten von Maxwell enthält eine weitere Arbeit von Wagner[65]), in der er sich mit leitenden Partikeln, die in eine homogene nichtleitende Grundsubstanz eingebettet sind, befaßt. Auch in diesem Falle entstehen formal die gleichen

[57]) Vgl. z. B. die Arbeiten der Scherrerschen Schule. Schrifttum vgl. bei G. Busch, Helv. Phys. Acta **11** (1938), 269.

[58]) J. Errera, Phys. ZS. d. Sowjetunion **3** (1933), 443; Phys. ZS. **29** (1928), 426.

[59]) W. O. Schupp, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Werken **17**, 1 (1938), 1.

[60]) Vgl. S. 807.

[61]) K. W. Wagner, Ann. d. Phys. (4) **40** (1913), 817; vgl. auch Arch. f. Elektrot. **3** (1914), 67.

[62]) J. C. Maxwell, Lehrb. d. Elektrizität und d. Magnetismus **I**, Art. 328···330. Berlin (1883).

[63]) Vgl. z. B. F. Borgnis, ZS. f. Phys. **108** (1937), 107; G. M. Voglis, ZS. f. Phys. **109** (1938), 52.

[64]) W. A. Yager, Physics **7** (1936), 434.

[65]) K. W. Wagner, Arch. f. Elektrot. **2** (1914), 371.

Formeln wie nach Debye. Später hat Wagner[66]) dieses Modell auf einen leitenden Grundstoff ausgedehnt. Stets dann, wenn es sich um eine Schichtung oder um grobdisperse Systeme, also z. B. um keramische Isolierstoffe, handelt, bewährt sich Wagners Theorie. Leitende Einschlüsse, z. B. alkalischer Natur, muß man wegen starker dielektrischer Verluste vermeiden; nur dann gewinnt man verlustarme Keramiken, z. B. Frequenta, Calit usf. Auch Gläser ohne alkalische Beimengungen zeigen geringe dielektrische Verluste. Daß diese im Zentimeterwellenlängengebiet trotzdem ansteigen, illustrieren Beobachtungen im Esauschen Institut[67]) an Quarzgut, Trolitul, Calit usf. Auch auf biologische Systeme hat man die Wagnersche Theorie mit Erfolg angewandt[68]). Auf den wärmeelektrischen Durchschlag von Isolierstoffen soll hier nicht eingegangen werden[69]).

6. Elektrische Relaxation und flüssige starke Elektrolyte

Bei starken flüssigen elektrolytischen Lösungen wurde von Debye und Falkenhagen[70]) ein Zeiteffekt der Leitfähigkeit und der DK. vorausgesagt, der auf folgendem beruht: Die für die Struktur starker Elektrolyte charakteristische Ionenwolke benötigt zum Auf- und Abbau eine bestimmte Zeit Θ, die Relaxationszeit heißt, und für welche die Theorie ergibt

$$\Theta = \frac{8{,}85 \cdot 10^{-11}}{\gamma\, \Lambda_\infty}\, \varepsilon_0 . \qquad (11)$$

(Λ_∞ = molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, γ = Konzentration der Elektrolyte in Mol je Liter Lösung, ε_0 = Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels). Bewegt sich also ein Ion unter der Einwirkung eines äußeren Feldes durch die Lösung, so lagern sich die es umgebenden Ionen fortwährend um; die Ladungsdichte vor dem Ion wird etwas kleiner sein, als ihrem Gleichgewichtszustand entsprechen würde; hinter dem Ion wird sie jedoch noch nicht auf ihren Gleichgewichtswert gefallen sein. Die Folge von Θ ist also eine dissymmetrische Ladungsverteilung, die sich über die zentralsymmetrische Ionenwolke überlagert und damit eine bremsende Relaxationskraft, welche die Ionenbeweglichkeit herabsetzt. Schwingt ein Ion im Wechselfeld hin und her, so folgt die Dissymmetrie der Ionenbewegung bei langsam verlaufenden Schwingungen, d. h. die Leitfähigkeit hat den stationären Wert. Schwingt hingegen das Ion sehr rasch hin und her, so kann sich zufolge der endlichen Relaxationszeit die Dissymmetrie kaum mehr ausbilden; die Leitfähigkeit nimmt daher mit wachsender Frequenz zu. Das Wellenlängengebiet starker Dispersion der Leitfähigkeit ist der Messung bequem zugänglich, wie aus (11) folgt. Weiter tritt zufolge Θ zwischen der Relaxationskraft und der Ionengeschwindigkeit eine Phasendifferenz auf, die sich als Verschiebungsstrom und damit als eine Beeinflussung der DK. nach Maxwell auswirkt. Es existiert daher auch eine Dispersion[71]) der DK.

Zahlreiche Experimentaluntersuchungen von M. Wien, Malsch, Deubner, Zahn, J. W. Williams u. a. sind im Gebiete genügender Verdünnung in quantitativer Übereinstimmung mit der theoretischen Voraussage[72]). Der Dielektrizitätskonstanteneffekt ist nach Messungen von Fischer[73]) und Mazee[74]) ebenfalls im Einklang mit der Theorie. Auch Kolloidelektrolyte zeigen infolge der hohen Ladung der Kolloidionen in verstärktem Maße die theoretisch vorausgesagte Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit wachsender Frequenz[75]).

Schlußbemerkungen

Rückblickend bemerken wir, daß das Problem Relaxation und elektrische Eigenschaften der Dielektrika noch keineswegs eine Lösung gefunden hat; noch zahlreiche Untersuchungen sind hier erforderlich. Hingegen wird die Struktur genügend verdünnter flüssiger starker Elektrolyte durch die

[66]) K. W. Wagner, Beitrag in H. Schering, Elektrische Isolierstoffe, a. a. O., S. 20···22; Sillars hat diese Theorie auf langgestreckte eingestreute leitende Partikeln ellipsoidischer Gestalt verallgemeinert. Es resultiert eine höhere Nachwirkung. R. W. Sillars, Journ. Inst. Electr. Eng. London **80** (1937), 378.

[67]) W. Kebbel, Diss. Jena (1938), vgl. Abb. 2; es sind die Kebbelschen Messungen auf die Leitfähigkeit umgerechnet, die ein Maß für die Größe der dielektrischen Verluste ist.

[68]) Vgl. z. B. die Aufsätze von Rajewsky, Dänzer u. a. in der Monographie: Ultrakurzwellen in ihren medizinisch-biologischen Anwendungen, Leipzig (1938). Zweifellos dürfte zufolge der kolloidalen Natur der biologischen Systeme auch die Debyesche Theorie von Wichtigkeit werden.

[69]) Vgl. K. W. Wagner, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. Heft **29** (1922), 438; K. W. Wagner u. A. Gemant, ebenda Heft **9** (1934), 100; R. Becker, Arch. f. Elektrot. **30** (1936), 411.

[70]) P. Debye u. H. Falkenhagen, Phys. ZS. **29** (1928), 401. Ausdehnung der Theorie auf starke Felder vgl. H. Falkenhagen u. H. Fleischer, Phys. ZS. **39** (1938), 305 und die bald erscheinende Arbeit von H. Falkenhagen u. F. Frölich, ebenda.

[71]) Alles Nähere vgl. in den unter [72]) zitierten Arbeiten.

[72]) Näheres vgl. bei H. Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig (1932); überarbeitete englische und französische Ausgabe, Oxford (1934) und Paris (1934); Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **14** (1935) 130; Die Physik **4** (1936), 145. Betreffs der experimentellen Methodik vgl. L. Ebert, Handb. d. Experimentalphysik von W. Wien u. F. Harms; Elektrochem., herausgegeben von K. Fajans, 1. Teil, Leipzig (1932); vgl. auch G. Jung u. A. Coehn, in Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik **4** (1933), 4.

[73]) E. Fischer, Diss. Berlin (1935); Phys. ZS. **36** (1935), 585.

[74]) W. M. Mazee, Phys. ZS. **37** (1936), 914.

[75]) G. Schmid, ZS. f. Elektrochem. **39** (1933), 384, 453; G. Schmid u. A. V. Erkkila, ZS. f. Elektrochem. **42** (1936), 737; G. Schmid u. T. R. Aalto, ebenda **43** (1937), 907; G. Schmid u. E. C. Larsen, ebenda **44** (1938), 651.

Untersuchungen mit elektrischen Wellen bestätigt. Der fundamentale Begriff der Ionenwolke ist als gesicherter Befund der Forschung anzusehen. Sowohl bei dem Problem der polaren Dielektrika als auch dem der Dispersion der Leitfähigkeit und der DK. starker Elektrolyte ist die Anregung zu zahlreichen experimentellen Arbeiten von der Theorie ausgegangen. Diese Beispiele, die man leicht vergrößern könnte, lassen eindeutig erkennen, wie fruchtbar die Zusammenarbeit von Experiment und Theorie sich gestalten kann[76]).

Zusammenfassung

Die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und der Leitfähigkeit der Dielektrika und flüssigen starken Elektrolyte wird im Zusammenhang mit der elektrischen Relaxation eingehend diskutiert. Zahlreiche Fragen besonders zur Struktur der Dielektrika sind noch offen[77]).

[76]) Vgl. auch die zusammenfassenden Werke: H. Schering, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik, Berlin (1924); A. Gemant, Elektrophysik der Isolierstoffe, Berlin (1930); A. Nikuradse, Das flüssige Dielektrikum, Berlin (1934); P. Böning, Elektrische Isolierstoffe, Braunschweig (1938); K. Krüger, Hochfrequenztechnik 2: Die Physik 6 (1938), 125.

[77]) Meinem Assistent Herrn Dipl.-Ing. H. Henker sowie meinem Mitarbeiter Herrn Studienreferendar M. Arnold und meinem Techniker Herrn H. Döbeling danke ich für ihre Hilfe bei der Anfertigung der Abbildungen.

(Eingegangen am 15. Oktober 1938)

Paramagnetische Dispersion und Absorption

Von C. J. Gorter, Groningen (Holland)

(Mitteilung aus dem Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit Groningen)

Mit 11 Abbildungen im Text

Inhalt. 1. Einleitung. 2. Paramagnetische Dispersion. 3. Paramagnetische Absorption. 4. Diskussion der Resultate. 5. Zusammenfassung.

1. Einleitung

Die Standardmethode zur Messung von Dielektrizitätskonstanten ist die Hochfrequenzmethode. Über die elektrische Dispersion und die elektrische Absorption, welche in gewissen Stoffen bei sehr hohen Frequenzen auftreten, sind mit ihrer Hilfe viele Untersuchungen ausgeführt worden, worüber ja eben im vorhergehenden Vortrag berichtet worden ist.

Dagegen ist der Paramagnetismus bis vor einigen Jahren fast ausschließlich in statischen magnetischen Feldern untersucht worden, und zwar hauptsächlich nach der ponderomotorischen Methode.

Der Grund zu diesem Unterschied in den Methoden, welche in den zwei sehr analogen Untersuchungsgebieten gebraucht werden, liegt wohl einerseits darin, daß die paramagnetischen Momente der Molekeln oder Ionen in absoluten Einheiten ausgedrückt etwa 10^{-2} mal kleiner sind als die elektrischen, und daß daher die paramagnetischen Permeabilitäten sich meistens erst in der 4. Dezimale von 1 unterscheiden*). Die Änderung der Selbstinduktion einer Spule durch Einführung eines paramagnetischen Stoffes ist daher nur klein und wird meistens weit überdeckt durch die Änderung der Spulenkapazität, die mit der Einführung verbunden ist. Andererseits ist die übrigens ziemlich umständliche, ponderomotorische Methode für dielektrische Messungen ungeeignet, da auch eine geringe Leitfähigkeit des Stoffes auf die Dauer zu einer Vernichtung des elektrischen Feldes innerhalb des Stoffes führt.

Die wenigen älteren Permeabilitätsmessungen[1])[3])[11]) bei hohen Frequenzen haben nur zum Schluß geführt, daß die Permeabilitäten bei diesen Frequenzen größenordnungsmäßig dieselben sind wie im statischen Fall. Absolutmessungen sind noch immer schwierig; aber das Gebiet hat größeres Interesse erworben, seit man entdeckt hat, daß die Hochfrequenzpermeabilität von einem konstanten äußeren Felde beeinflußt werden kann[16]).

Wir nehmen vorläufig an, daß das konstante Magnetfeld H_c und das hochfrequente Feld die gleiche Richtung haben (longitudinaler Fall). Das totale magnetische Feld hat dann im allgemeinen die Form:

$$H = H_c + H_0 \cos 2\pi\nu t\,, \qquad (1)$$

und in einem isotropen Stoff ist dann die Induktion**)

$$B = \mu H_c + \mu' H_0 \cos 2\pi\nu t + \mu'' H_0 \sin 2\pi\nu t. \qquad (2)$$

Die nach Hochfrequenzmethoden bestimmte Selbstinduktionsänderung liefert nur die Größe μ', welche wir kurzweg die Hochfrequenzpermeabilität nennen. μ'' kann man die imaginäre Permeabilität oder Absorptionskonstante nennen.

Die Energiedissipation im Stoff, die im allgemeinen als Wärmeentwicklung auftritt, ist je $s \cdot cm^3$

$$W = \frac{1}{4}\mu'' H_0^2 \nu\,. \qquad (3)$$

Im Prinzip kann diese Wärmeentwicklung genau so gemessen werden wie im analogen elektrischen Fall, aber μ'' ist ebenso wie $\mu - 1$ und $\mu' - 1$ größenordnungsmäßig 10^4 mal kleiner als die korrespondierenden elektrischen Größen.

Wie man weiß, wird im statischen Fall die magnetische Suszeptibilität χ durch

$$\mu - 1 = 4\pi d\chi \qquad (4)$$

definiert, wo d die Dichte des Stoffes ist. Es ist bequem, auf analoge Weise auch eine reelle und eine

*) Der Unterschied gegen 1 ist dem Quadrat des Momentes proportional.

**) Falls der Stoff nicht isotrop ist, tritt in (2) statt B dessen Komponente in der Richtung von H auf.

imaginäre Hochfrequenzsuszeptibilität zu definieren durch:

$$\mu' - 1 = 4\pi d\chi' \; ; \tag{5}$$

$$\mu'' = 4\pi d\chi'' \; . \tag{6}$$

In diesem Referat wird nur über den normalen Paramagnetismus gesprochen, d. h. über den Fall, wo in sehr großer Annäherung das Curiesche Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{7}$$

gilt, wobei T die absolute Temperatur und C eine Konstante ist. Die paramagnetischen Alaune, wie $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $CrK(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $TiCs(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, sind bei nicht allzu tiefen Temperaturen Musterbeispiele für diesen normalen Paramagnetismus.

2. Paramagnetische Dispersion

Die meistverwendete Methode[17]) zur Messung der Hochfrequenzpermeabilität ist der üblichen Anordnung für die Messung der Dielektrizitätskonstanten nachgebildet und wird in Abb. 1 schematisch angegeben.

Der paramagnetische Stoff wird in die Spule eines schwingenden Kreises gebracht oder aus ihr hinausgezogen, wobei die auftretende Verstimmung des Interferenztones gegenüber einem zweiten ungestörten Kreis gemessen wird. Zu dieser Messung eignet sich besonders ein Kathodenoszillograph. Auf dem Oszillographenschirm beobachtet man eine stehende Welle, sobald die Interferenzfrequenz der eines kalibrierten Kippspannungsgeräts gleich ist. Das Stillstehen der Welle auf dem Schirm läßt sich sehr schnell und bequem einstellen. Die Korrektur für die Kapazitätsänderung des Kreises durch die Einführung des Stoffes läßt sich mit Hilfe eines unmagnetischen Schwesterpräparats ermitteln. Als Schwesterpräparat für die paramagnetischen Alaune wird das unmagnetische $AlK(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ verwendet.

Um bei tiefen Temperaturen arbeiten zu können, befindet sich ein mit einem verflüssigten Gas gefülltes Dewargefäß in der Spule. In diesem Dewargefäß kann man das paramagnetische Präparat in und aus der Spule bringen. Das Präparat nimmt nur etwa 20 v. H. des nutzbaren Volumens der Spule ein. Ist die Hochfrequenzpermeabilität μ' etwa 1,001, so erhält man bei einer Frequenz von $\nu = 10^6$ Hz beim Einführen oder Wegziehen des Präparats eine Verstimmung des Interferenztones um etwa 100 s^{-1}. Bei dieser Frequenz ist die Meßgenauigkeit ungefähr 2 s^{-1}*), was also eine relative Genauigkeit von 2 v. H. in den Messungen bedeutet.

*) Die Genauigkeit ohne Kühlflüssigkeit oder auch bei kleineren Frequenzen ist beträchtlich größer (bis etwa 0,1 s^{-1}). Die Unsicherheit, ob die Aluminiumalaun-Korrektur richtig ist, schränkt die Genauigkeit der Messungen aber ebenfalls bis auf einige v. H. ein.

Die Änderungen, welche das longitudinale konstante Magnetfeld in χ' hervorruft, werden in relativem Maßstab erhalten; d. h., mit χ' verglichen, wenn das äußere Feld gleich Null ist. Unter der

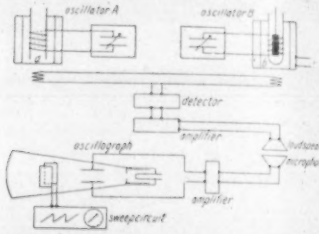


Abb. 1. Anordnung von Gorter und Brons zur Messung von Hochfrequenzpermeabilitäten
oscillator = Schwingungskreis; detector = Gleichrichter; loudspeaker = Lautsprecher; oscillograph = Kathodenoszillograph; microphone = Mikrophon; amplifier = Verstärker; sweepcircuit = Kippspannungsgerät

äußerst plausiblen Annahme (vgl. Abschnitt 3), daß die Hochfrequenzsuszeptibilität χ' beim Feld Null bis zu Frequenzen von $10^9 \cdots 10^{10}$ Hz praktisch konstant und also gleich χ bleibt, erhält man aus unserer Messung auch den Absolutwert von χ' als Funktion von H_e.

In Abb. 2 ist diese Funktion für zwei verschiedene Frequenzen für Eisenalaun und für verdünnten Eisenalaun (1 : 4) dargestellt, in dem 80 v. H. der

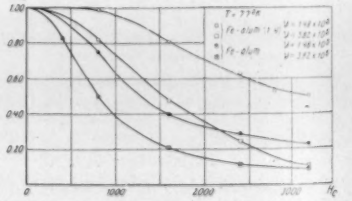


Abb. 2. Hochfrequenzsuszeptibilität in Eisenalaun und verdünntem Eisenalaun (1 : 4) als Funktion des Feldes H_e

dreiwertigen Eisenionen durch ebenfalls dreiwertige Aluminiumionen ersetzt worden sind. Bei höheren Temperaturen verschwindet der Effekt sehr schnell; es ist uns nicht gelungen, bei 150° K bei Eisen- oder Chrom-Alaun eine Herabdrückung der Hochfrequenzsuszeptibilität nachzuweisen. Eisen- und Chrom-Alaun (und Eisenalaun 1 : 4) sind übrigens die einzigen Stoffe, an denen man bisher einen Einfluß des konstanten Feldes auf die Suszeptibilität gefunden hat. Untersuchungen von Brons an Vanadiumalaun und flüssigem Sauerstoff[17]), sowie

von Teunissen an $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ und $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ haben zu negativen Ergebnissen geführt.

Versuche mit einem Einkristall von Eisenalaun haben gezeigt, daß bei diesem kubischen Kristall die Hochfrequenzsuszeptibilität nicht merklich von dem Winkel zwischen den Magnetfeldern und den Kristallachsen abhängig ist.

Wird die Hochfrequenzpermeabilität bei verschiedenen Frequenzen gemessen, so kann man Dispersionskurven angeben. Dies wird z. B. für

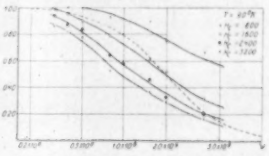


Abb. 3. Paramagnetische Dispersion von Chromalaun bei 90,2° K

Chromalaun bei 90 und 77° K in den Abb. 3 und 4 gezeigt. Wenn man die Hochfrequenzsuszeptibilität als Funktion des Logarithmus der Frequenz ν aufträgt, bekommt man für die zwei Temperaturen

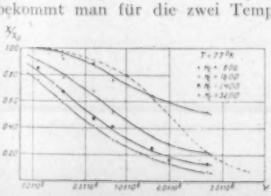


Abb. 4. Paramagnetische Dispersion von Chromalaun bei 77,4° K

Kurven ähnlicher Form, welche durch eine Verschiebung um einen Faktor 2,25 zur Deckung zu bringen sind*). Wie ersichtlich, verlaufen die experimentellen Kurven flacher als die punktiert eingezeichneten Debye-Kurven:

$$\chi' = \frac{\chi}{1 + \varrho^2 \nu^2} \,. \qquad (8)$$

Versuche von Teunissen zeigten, daß, wenn man den Wasserstoff des Kristallwassers und des Ammoniums durch Deuterium ersetzt, die Dispersionskurve für Eisenalaun besonders bei höheren Temperaturen sich nach kleineren Frequenzen verschiebt. In diesem Zusammenhang sei aber auch bemerkt, daß zwei sehr reine Eisenalaunpräparate verschiedener Herkunft (Kahlbaum und Brocades) etwas verschiedene Dispersionskurven ergaben.

Es müssen noch einige Experimente erwähnt werden, bei denen das Hochfrequenzfeld und das konstante Feld nicht die gleiche Richtung hatten. Es zeigte sich, daß die Hochfrequenzsuszeptibilität von einem transversalen Felde gar nicht beeinflußt wird. Wenn die beiden Felder einen Winkel zwischen 0° und 90° einschließen, stellen sich die beiden hochfrequenten Magnetisierungen (vermindert in der H_c-Richtung und ungeändert senkrecht dazu) einfach vektoriell zusammen[37]).

In Leiden haben De Haas und du Pré[21]) in letzter Zeit Messungen über die paramagnetische Dispersion in einem longitudinalen Felde bei den Temperaturen des flüssigen Heliums angestellt. Ihre Messungen erstrecken sich auf das Frequenzgebiet zwischen 15 und 40 s^{-1} und sind mit einer Wechselstrommeßbrücke ausgeführt worden. Bei Temperaturen von etwa 1,5° K liegt das Dispersionsgebiet in Eisenalaun bei diesen niedrigen Frequenzen; übrigens haben die Resultate gänzlich denselben Charakter, wie die, welche bei höheren Temperaturen erhalten wurden. Das Dispersionsgebiet verschiebt sich zwischen 64 und 90° K etwa proportional zu T^5, bei den Leidener Messungen zwischen 1,22 und 1,65° K etwa proportional zu $T^{1,4}$, zwischen den zwei Meßgebieten geht die Verschiebung im Mittel proportional zu T^3.

3. Paramagnetische Absorption

Der Kleinheit der Größe χ'' wegen eignen sich zu derer Messung nur Methoden, welche im Prinzip

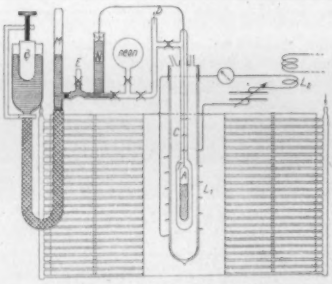


Abb. 5. Anordnung von Brons und Gorter zur Messung der paramagnetischen Absorption

der Malschschen Methode[22]) [34]) zur Messung der dielektrischen Absorption nachgebildet sind. Die von uns gebrauchte Anordnung ist in Abb. 5 abgebildet.

In der Spule L_1 eines Schwingungskreises wird mit Hilfe einer Sendetriode ein hochfrequentes Magnetfeld erzeugt, dessen Amplitude von der Größenordnung von 10 Ö ist. Die Wärmeentwicklung, welche dabei in einem in dem Felde befindlichen paramagnetischen Präparat auftritt, wird mit

*) Spätere Untersuchungen von Teunissen zeigen aber, daß dies keine allgemein gültige Regel ist.

einem Gasthermometer gemessen. Wegen des ein hochfrequentes magnetisches Feld begleitenden hochfrequenten elektrischen Feldes muß jede elektrische Leitfähigkeit vermieden werden. Das bedingt die Wahl der gasthermometrischen Methode für die Temperaturmessung; auch diese Methode ist nur bei tiefer Temperatur anwendbar, da sonst die elektrolytische Leitfähigkeit des Präparats sich störend bemerkbar macht. Übrigens begünstigen auch die Zunahme der Suszeptibilität und die Abnahme der Wärmekapazität von Präparat und Kalorimeter die Genauigkeit von bei tiefen Temperaturen ausgeführten Messungen.

Die bisherigen Messungen ohne Anwesenheit eines konstanten äußeren Feldes beschränken sich auf Frequenzen von der Größenordnung 10^7 und sind schon vor einigen Jahren, hauptsächlich im Temperaturgebiet des flüssigen Wasserstoffs, im Leidener Institut ausgeführt worden[13] [14]).

Die Hauptresultate dieser Messungen sind die folgenden:

a) χ'' ist proportional ν,

b) χ'' ist, wie übrigens auch χ, umgekehrt proportional T.

Erinnert man sich an die Debye-Formel für die Absorption:

$$\chi'' = \frac{\chi \varrho \nu}{1 + \varrho^2 \nu^2}, \qquad (9)$$

so sieht man, daß die Resultate sich formell beschreiben lassen durch eine temperaturabhängige „Zeit" ϱ, falls diese einen solchen Wert hat, daß im gebrauchten Meßintervall $\varrho \nu \ll 1$. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt die folgende Zusammenstellung von ϱ-Werten, welche aber wegen der ungenauen Kenntnis der absoluten Größe des hochfrequenten Magnetfeldes nur größenordnungsmäßig sichergestellt sind.

Zahlentafel 1

Stoff	ϱ
$TiCs(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$ s
$VNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$0{,}5 \cdot 10^{-9}$ s
$CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$1{,}1 \cdot 10^{-9}$ s
$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$0{,}5 \cdot 10^{-9}$ s
$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	$0{,}2^8 \cdot 10^{-9}$ s

Wenn man Eisenalaun oder Chromalaun mit Aluminiumalaun verdünnt, d. h. Mischkristalle züchtet, in denen ein Teil der paramagnetischen Ionen durch unmagnetische Al-Ionen ersetzt ist, nimmt ϱ bedeutend zu*) (vgl. Abb. 2).

Eine zweite Gruppe von Messungen bilden diejenigen, welche in Gegenwart eines konstanten äußeren Magnetfeldes durchgeführt worden sind. Es hat sich gezeigt, daß ein großes transversales Feld im allgemeinen eine Abnahme der Absorption hervorruft[13] [14]).

Obwohl bei kleinen longitudinalen Feldern sich in V- und Cr-Alaun anfänglich bei Wasserstofftemperaturen eine Verringerung der Absorption

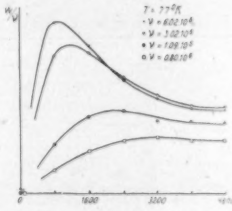


Abb. 6. Paramagnetische Absorption von Eisenalaun als Funktion des Feldes H_e

gezeigt hat, findet man in Eisenalaun bei größeren Feldern von etwa 10^3 Ö eine Zunahme der Absorption[5]) um einen Faktor 10^3. In Abb. 5 ist auch die große eisenfreie Spule abgebildet, die gestattet, in longitudinalen Feldern bis zu 5000 Ö zu arbeiten.

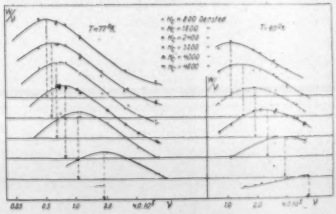


Abb. 7. Paramagnetische Absorption von Eisenalaun als Funktion der Frequenz.
Die ν-Achse ist für jedes neue Magnetfeld H_e um einen bestimmten Abstand in vertikaler Richtung verschoben

Die erwähnten großen Absorptionen sind für Eisenalaun nach Messungen von Brons erstens bei $T = 77^0$ K als Funktion von H_e (Abb. 6), zweitens bei 77 und 90^0 K als Funktion von ν (Abb. 7) wiedergegeben; sie liegen im selben Frequenzgebiet wie die in Abschn. 2 besprochene Dispersion. Die in Abb. 7 durch die Meßpunkte gezogenen Kurven stellen Debye-Kurven nach der Formel:

$$\chi'' = \frac{\chi F \varrho \nu}{1 + \varrho^2 \nu^2} \qquad (10)$$

dar, wo F und ϱ Funktionen von H_e und T sind, welche der Lage der Maxima der experimentellen Kurven angepaßt sind. Für das Maximum gilt nämlich

$$\varrho \nu_m = 1 \; ; \qquad \chi''_m = \chi \frac{F}{2}. \qquad (11)$$

*) Ein Vorbehalt muß gemacht werden: Die ν-Abhängigkeit des Effektes bei Stoffen, welche kleine χ''-Werte haben (Ti-Alaun und besonders die sehr verdünnten Alaune), ist noch nicht geklärt; es scheint möglich, daß die Regel a in dem Sinne nicht erfüllt ist, daß χ'' langsamer als proportional zu ν variiert.

Der Ausdruck (10) ist bis auf den Faktor F identisch mit (9); es ist daher plausibel in Analogie mit (8) für die zugehörige Hochfrequenzsuszeptibilität die Formel

$$\chi' = \frac{\chi F}{1 + \varrho^2 \nu^2} + \chi (1 - F) \qquad (12)$$

aufzustellen.

Daß dieser Ansatz tatsächlich für Eisenalaun zu guter Übereinstimmung mit den Messungen führt,

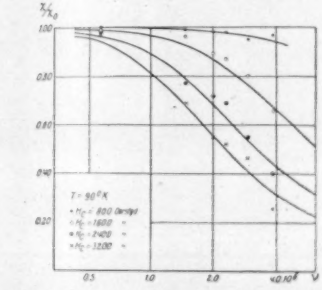


Abb. 8. Paramagnetische Dispersion von Eisenalaun bei 90,2° K. Die eingetragenen Kurven sind aus Absorptionsmessungen errechnet

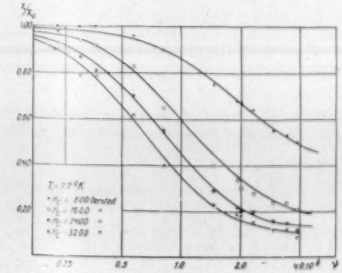


Abb. 9. Paramagnetische Dispersion von Eisenalaun bei 77,4° K. Die eingetragenen Kurven sind aus Absorptionsmessungen errechnet

zeigen die ausgezogenen Kurven in Abb. 8 und 9, welche von Brons mit Hilfe der Gl. (12) aus den in Abb. 7 eingezeichneten Absorptionskurven berechnet worden sind.

In Abb. 10 ist der Verlauf von F für zwei Temperaturen eingezeichnet, woraus man sieht, daß F für sehr große H_e nach 1 zu gehen scheint. Die obere Kurve ist von Casimir und du Pré aus den Leidener Dispersionsmessungen abgeleitet. In Abb. 11 ist ϱ als Funktion von H_e gezeichnet.

Allerdings müssen χ' und χ'' auf jeden Fall den Kramers-Kronigschen Gleichungen:

$$\chi'(\nu) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\nu_1 \chi''(\nu_1)}{\nu_1^2 - \nu^2} \, d\nu_1 , \qquad (13)$$

$$\chi''(\nu) = \frac{2\nu}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi'(\nu_1)}{\nu_1^2 - \nu^2} \, d\nu_1 \qquad (14)$$

genügen. Im Gegensatz zu den Debye-Kurven (8) und (9) erfüllen (12) und (10) diese Forderung nicht. Man kann aber alles in Ordnung bringen, wenn man noch ein zweites Dispersionsgebiet bei sehr hohen

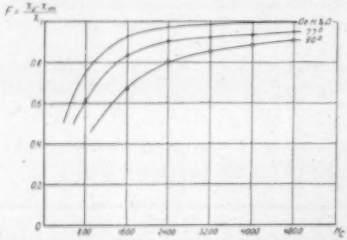


Abb. 10. Die Funktion F für verschiedene Temperaturen. Die obere Kurve ist von de Haas und du Pré aus ihren Messungen bei 1,22° K und 1,65° K und in Magnetfeldern bis zu 2150 Ö abgeleitet

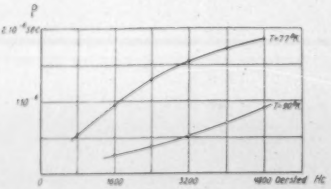


Abb. 11. ϱ als Funktion von H_e

Frequenzen ν_K annimmt, bei dem die Restsuszeptibilität χF verschwindet. (12) und (10) werden dann:

$$\chi' = \frac{\chi F}{1 + \varrho^2 \nu^2} + \frac{\chi (1 - F)}{1 + \varrho_K^2 \nu^2} , \qquad (15)$$

$$\chi'' = \frac{\chi F \varrho \nu}{1 + \varrho^2 \nu^2} + \frac{\chi (1 - F) \varrho_K \nu}{1 + \varrho_K^2 \nu^2} , \qquad (16)$$

wo $\varrho_K \ll \varrho$.

Für Chromalaun scheinen die Dispersionsmessungen sich nicht durch eine Gl. (12) darstellen zu lassen; die Gl. (15) ist aber mit den Messungen in Einklang zu bringen, wenn man ϱ_K nur um einen Faktor 10 kleiner als ϱ annimmt.

MacDougall und Giauque[33]), sowie Cooke und Hull[7]) haben bei den extrem tiefen Temperaturen, welche sich mit adiabatischer Entmagneti-

sierung erreichen lassen, Beobachtungen über die paramagnetische Absorption im Gebiet der akustischen Frequenzen ausgeführt. Die Messungen, welche ohne konstantes Feld ausgeführt wurden, lassen vorläufig keinen Zusammenhang mit den oben besprochenen Messungen erkennen. Nach Cooke und Hull verschwindet die Absorption exponentiell und überaus schnell bei steigender Temperatur; jedenfalls befindet man sich bei den verwendeten tiefen Temperaturen keineswegs mehr in dem Gebiet des „normalen" Paramagnetismus, so daß vielleicht diese Erscheinungen sogar mit der Annäherung an einen ferromagnetischen Zustand zu tun haben dürften.

4. Diskussion der Resultate

Es ist nicht unsere Absicht zu versuchen, in dieser Übersicht eine einigermaßen vollständige theoretische Behandlung der besprochenen Erscheinungen zu geben, um so mehr, als die Theorie der Relaxationserscheinungen Gegenstand des folgenden Vortrages ist. Einige grundsätzliche Bemerkungen über mögliche Deutungen seien aber gestattet, da ohne diese eine jede Zusammenstellung von Tatsachen den Charakter einer Raritätensammlung erhält.

Man erinnere sich zuerst daran, daß in den paramagnetischen Stoffen Ionen oder Molekeln auftreten, welche Träger fester magnetischer Momente sind. Nach den von Langevin eingeführten theoretischen Vorstellungen sind diese Momente verschiedener Einstellungen gegenüber einem äußeren Felde H fähig, deren Energieunterschiede proportional zur Größe des Feldes H sind. Die statistische Boltzmann-Verteilung über diese Einstellungen ruft ein resultierendes magnetisches Moment des Stoffes hervor, welches dem Felde proportional und, in Übereinstimmung mit dem Curieschen Gesetz, umgekehrt proportional zu T ist. An dieser Sachlage ändert sich im Prinzip nichts, wenn man berücksichtigt, daß es nach der Quantentheorie nur p verschiedene diskrete Einstellungen des Momentes gegenüber dem Felde gibt, solange deren Energieunterschiede dem äußeren Felde H streng proportional sind, und also im Feld Null die p Energieniveaus zusammenfallen.

Der obige ideale Paramagnetismus tritt in Wirklichkeit immer nur angenähert auf, weil die Unterschiede zwischen den Energieniveaus nicht verschwinden, wenn das äußere Feld H Null wird*). Der p-fach entartete Grundzustand hat nämlich im allgemeinen eine natürliche Aufspaltung. Diese Aufspaltung kann verschiedener Art sein:

A. Die Aufspaltung ΔE_A, welche vom inhomogenen elektrischen Feld hervorgerufen wird, das von Nachbaratomen herrührt*). Dieser Effekt ist theoretisch von Bethe[2]), Kramers[26]) [27]) [29]), sowie von Van Vleck und dessen Schule[35]) [36]) [39]) studiert worden, quantitative Abschätzungen liegen aber noch nicht vor.

B. Die Aufspaltung, welche von der magnetischen Wechselwirkung (und vielleicht vom Austausch) zwischen den paramagnetischen Ionen herrührt. Um diesen Fall richtig zu behandeln, müßte man den ganzen Kristall als ein System betrachten und theoretisch untersuchen, wie sich ein solches System unter der kombinierten Einwirkung konstanter und variabler Magnetfelder benimmt. Ansätze zu einer theoretischen Behandlung sind von Waller[15]), Van Vleck[40]) [41]), Kronig[19]) [31]) [32]) u. a. gemacht worden. Ihre Resultate kann man, ausgehend vom Bild des einzelnen ungestörten Momentes, auf zwei Weisen beschreiben. Einerseits kann man sagen, daß das einzelne Ion einem von den Nachbarionen herrührenden magnetischen Felde unterworfen ist, welches die Größenordnung $\sqrt{n}\,M/r^3$ hat, wo n die Anzahl der nächsten Nachbarn, r deren Abstand und M das magnetische Moment eines Ions ist. Dieses innere magnetische Feld ruft eine Aufspaltung des Grundniveaus von der Größenordnung $\Delta E_B \approx 2\sqrt{n}\,M^2/r^3$ hervor, die aber von Ion zu Ion verschieden ist und auch mit der Zeit wechselt. Andererseits kann man die Wechselwirkung so beschreiben, daß unter deren Einwirkung spontane Übergänge zwischen den verschiedenen Einstellungen des Momentes stattfinden. Die Häufigkeit dieser spontanen Übergänge ist von der Größenordnung $4\pi\sqrt{n}\,M^2/r^3\,h$ je s, was mit einer Verbreiterung des Grundniveaus um größenordnungsmäßig $\Delta E_B = 2\sqrt{n}\,M^2/r^3$ entspricht.

C. Die Änderungen des inhomogenen elektrischen Feldes, welche durch die Temperaturbewegung des Kristallgitters verursacht werden, rufen ebenfalls spontane Übergänge zwischen den verschiedenen Einstellungen hervor. Wie Waller[15]) gezeigt hat, spielt bei sehr tiefen Temperaturen die Absorption und Emission von Gitterschwingungsquanten die Hauptrolle, und tritt bei höherer Temperatur die unelastische Streuung von Gitterquanten mehr hervor. Auf Grund der aus Versuchen über adiabatische Magnetisierung bekannten Größenordnung des Effektes A haben Heitler und Teller sowie Fierz eine Abschätzung der Häufigkeit dieser Übergänge gemacht. Auch dieser Häufigkeit entspricht natürlich eine Verbreiterung ΔE_C des Grundniveaus.

*) Auch wenn Nichtdiagonalmomente des magnetischen Momentes vorliegen, sind die energetischen Aufspaltungen nicht streng proportional zu H; dies gibt Anlaß zu einer temperaturunabhängigen Suszeptibilität.

*) Nach Kramers kann der Effekt A die Entartung nicht völlig aufheben, wenn die Anzahl der beteiligten Elektronen gerade ist. In diesem Falle, der z. B. bei dreiwertigen Ti-, Cr- und Fe-Ionen, aber nicht bei V-Ionen realisiert ist, bleibt jedes Energieniveau mindestens zweifach entartet.

Die Effekte A, B und C haben verschiedene Konsequenzen. Wegen der sogenannten spektroskopischen Stabilität[30]) haben sie keinen Einfluß auf die Suszeptibilität, solange kT sehr groß im Vergleich mit den von diesen Effekten bedingten Aufspaltungen ist. Sobald dies aber nicht mehr der Fall ist, treten Abweichungen vom Curieschen Gesetz auf, und die Suszeptibilität variiert im allgemeinen schwächer als proportional zu $1/T$.

Dieser letzte Fall, der z. B. bei ziemlich hohen Temperaturen schon bei anhydrischen paramagnetischen Verbindungen auftritt, hat viele Züge gemein mit dem elektrischen Fall*), so wie dieser in dem vorangehenden Vortrag besprochen worden ist. Man muß für diese anhydrischen Verbindungen also ebenso wenig einen Einfluß eines konstanten magnetischen Feldes auf Absorption und Dispersion erwarten, als im elektrischen Fall[18]) eines konstanten elektrischen Feldes; die Aufspaltungen, welche von den äußeren Feldern hervorgerufen werden können, sind nämlich klein gegen die natürlichen Aufspaltungen infolge A, B und C.

Es ist klar, daß die Effekte A, B und C dem Debye-Giauqueschen Verfahren zur Erreichung extrem tiefer Temperaturen eine Schranke stellen[8]),[9]), und daß daher symmetrisch gebaute Stoffe, in welchen sich die magnetischen Ionen in großen Abständen befinden (z. B. die Alaune), am besten für dieses Verfahren geeignet sind. Obwohl sich in diesem Zusammenhang noch manches über Entmagnetisierungsversuche bemerken ließe, kehren wir zu unserem Thema zurück.

Die Effekte A, B und C sind auch für die Experimente in hochfrequenten Magnetfeldern von ausschlaggebender Bedeutung. Denn es sind eben die spontanen Übergänge infolge B und C, welche bewirken, daß im ändernden Magnetfelde eine ändernde Boltzmann-Verteilung zustande kommen kann**).

In dem Fall, daß das äußere Feld Null ist, überwiegen die Übergänge wegen B weitaus. Ihre Häufigkeit ist nach Waller von der Größenordnung von $2\pi \frac{\Delta E_B}{h} \approx 10^{10}\,\mathrm{s}^{-1}$, was eine temperaturunabhängige Relaxationszeit ϱ erwarten läßt von der Größenordnung $2\pi\,10^{-10}$ s. Das stimmt mit den Meßresultaten überein, besonders auch was die Zunahme von ϱ bei magnetischer Verdünnung betrifft.

Wenn man nun aber ein sehr großes paralleles Magnetfeld H_e anlegt, versagt der Mechanismus B bei der Einstellung der Boltzmann-Temperatur aus zwei Gründen.

Erstens verringert sich die Anzahl der Übergänge wegen B stark mit zunehmendem H_e. Die magnetische Wechselwirkung hat sozusagen nicht genug große Energiequanten zur Verfügung, um den energetischen Abstand zwischen den weit auseinander liegenden Zeeman-Komponenten zu überbrücken. Nach Kronig und Bouwkamp[32]) ist die Zahl der Übergänge etwa proportional zu $e^{-\frac{H_e^2}{H_K^2}}$, wo*) $H_K = \frac{4{,}4\,M}{r^3}$, und ist also praktisch zu vernachlässigen, wenn $H_e > 3H_K$.

Der zweite Grund ist von Casimir und du Pré[6]) aufgedeckt worden. Diese Autoren weisen darauf hin, daß in Anwesenheit eines großen konstanten Magnetfeldes kleine Änderungen desselben durch das hochfrequente Feld mit beträchtlichen Energietönungen verbunden sind. Wenn der Wärmekontakt mit dem Gitter durch den Effekt C nicht zur Hilfe kommt, hat dies zur Folge, daß die Boltzmann-Temperatur des Systems aller Momente (die sogenannte Spintemperatur) im Takt mit dem hochfrequenten Feld variiert. Da die Suszeptibilität eine Funktion eben dieser Spintemperatur ist, hat dies eine Abnahme der gemessenen Hochfrequenzsuszeptibilität zur Folge. Die quantitative Ausarbeitung dieses Gedankens führt zu dem Schluß**), daß die Hochfrequenzsuszeptibilität und die Absorptionskonstante bestimmt werden durch die Gleichungen

$$\chi' = \frac{\chi F}{1 + \varrho^2 \nu^2} + \chi(1 - F), \tag{17}$$

$$\chi'' = \frac{\chi F \varrho \nu}{1 + \varrho^2 \nu^2}, \tag{18}$$

$$\varrho = \frac{2\pi C_H}{\alpha}, \tag{19}$$

$$F = \frac{H^2 T \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)^2}{C_H \left(\chi + H \frac{\partial \chi}{\partial H}\right)}, \tag{20}$$

*) Ein auffallender Unterschied in der üblichen Behandlung hängt damit zusammen, daß man im elektrischen Fall manchmal an einen gestörten Rotator, im magnetischen Fall an einen gestörten Spin denkt. Beim freien Rotator hat das Moment nur Nichtdiagonalelemente, beim freien Spin in der Feldrichtung nur Diagonalelemente. Übrigens scheint das elektrische Analogon des bei tiefen Temperaturen in paramagnetischen Salzen auftretenden Ferromagnetismus nur selten vorzukommen.

**) Wenn die Aufspaltungen $\Delta E_A \gg \Delta E_B$ und ΔE_C, so bleibt auch bei Frequenzen, welche groß sind im Vergleich mit der Häufigkeit der spontanen Übergänge, eine Restsuszeptibilität bestehen, welche erst bei der Frequenz $\Delta E_A/h$ verschwindet.

*) Wenn die magnetischen Ionen, wie in den Alaunen, in einem kubisch flächenzentrierten Gitter liegen, was auch im folgenden angenommen werden soll.

**) Diese Gleichungen wurden schon vor der Veröffentlichung von Casimir und du Pré von Kronig und uns in einer Korrespondenz mit diesen Verfassern aufgestellt.

wo C_H die spezifische Wärme des Systems der Momente (Spinsystem) ist, und α den „Wärmeleitungskoeffizient" durch die Prozesse C bedeutet.

Kürzlich ist Debye[10]) unabhängig zu denselben Formeln gelangt, wobei er darauf hingewiesen hat, daß die spezifische Wärme bei konstanter Magnetisierung $C_\sigma = C_H(1-F)$ ist. Dadurch ist er imstande, die Gl. (17) und (18) besonders elegant in komplexer Form aufzuschreiben.

Nimmt man an, daß in erster Näherung das Curiesche Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{7}$$

gilt, so erhält man

$$C_H = \frac{(a + C H^2)}{T^2},$$

wobei a von den Aufspaltungen A, B und C abhängt. Man erhält dann aus (19) und (20) als Spezialfall die von Casimir und du Pré abgeleiteten Ausdrücke:

$$\varrho = 2\pi \frac{a + C H^2}{\alpha T^2}, \tag{21}$$

$$F = \frac{C H^2}{a + C H^2}, \tag{22}$$

welche in (17) und (18) einzusetzen sind.

Die Übereinstimmung dieser Gleichungen mit unseren experimentellen (12) und (10) für Eisenalaun ist auffallend. Dennoch läßt sich diese Übereinstimmung nicht ohne weiteres als Bestätigung der Auffassung von Casimir und du Pré ansehen. Denn erstens scheint die Abhängigkeit von ϱ von H_e experimentell nicht so zu sein, wie man sie theoretisch erwarten kann, und zweitens zeigt sich, daß F als Funktion von H_e zwar ungefähr den von Casimir und du Pré angegebenen Verlauf hat, aber dennoch im Gegensatz zu der theoretischen Erwartung eine ausgesprochene Temperaturabhängigkeit aufweist (vgl. Abb. 10). Man sollte aber eigentlich auch keine vollständige Übereinstimmung erwarten, denn nach Kronig und Bouwkamp versagen ja bei großen Feldern H_e die durch den Effekt B bedingten Übergänge vollständig. Wenn der Effekt A Null ist (das ist wohl bei Titanalaun, wo es nur 1 Spin je Ion gibt, der Fall), so findet man $a = \frac{4{,}8\, M^4}{k\, r^6}$, woraus folgt, daß bei der von Kronig und Bouwkamp[32]) angegebenen Feldstärke $13\, M/r^3$, schon $F = 0{,}93$, also sehr nahe 1 ist. In diesem Fall gilt die Casimir-du Présche Auffassung bei großer ν praktisch in dem ganzen Dispersionsgebiet. Bei Eisen- und Chromalaun jedoch, von welchen Stoffen die experimentellen Daten vorliegen, ist die Aufspaltung durch A größer als die durch den Effekt B, und man muß daher im Prinzip erwarten, daß die abgeleiteten Formeln nur im Gebiet ziemlich kleiner Feldstärken (etwa bis $F = 0{,}80$) gelten.

Wie das nun auch sei, muß bei sehr großen Feldstärken der Verlauf von Dispersion und Absorption gänzlich von den Übergängen durch den Effekt C herrühren. Die gefundene starke Temperaturabhängigkeit, welche bei höherer Temperatur noch stärker ist als bei niedriger, stimmt mit den theoretischen Rechnungen von Heitler und Teller, sowie von Fierz überein. Nach Heitler und Teller[31]) soll die Häufigkeit der Übergänge durch Absorptions- und Emissionsprozesse proportional zu H^2T sein. Nach Fierz[12]) soll die Häufigkeit der bei höherer Temperatur wichtigeren Streuungsprozesse bei Temperaturen, die klein im Vergleich mit der charakteristischen Temperatur Θ des Kristalls sind, proportional zu T^7, bei Temperaturen aber, die groß im Vergleich dazu sind, proportional T^2 sein. Hiermit hört aber die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment auf. Die theoretisch abgeschätzten Häufigkeiten sind nämlich in beiden Gebieten mindestens um einen Faktor 10^2 kleiner als die experimentell aus den Dispersions- und Absorptionskurven in großen Feldern abgeleiteten. Ferner sind bei den tiefsten Temperaturen, wo die Abschätzung von Heitler und Teller gelten sollte, keine Andeutungen von einer starken Zunahme der Häufigkeiten proportional zu H^2 gefunden.

Man muß also annehmen, daß die quantitativen Abschätzungen des Effektes C entweder unrichtig oder unvollständig sind. Die Unvollständigkeit könnte z. B. darin bestehen, daß Heitler und Teller nicht in Rechnung gezogen haben, daß die Symmetrie der Änderungen des elektrischen Feldes viel niedriger als kubisch sein kann, was eine Vergrößerung der Häufigkeiten bedingen könnte. Oder man kann sich auch denken, daß noch ein unbekannter Mechanismus vorliegt, welcher eine Energieauswechslung zwischen den Momenten und dem Kristallgitter ermöglicht. Die Tatsache, daß zwei sehr reine Eisenalaunpräparate verschiedener Herkunft verschiedene Relaxationszeiten aufweisen, deutet darauf hin, daß kleine Verunreinigungen mit einem solchen rätselhaften Mechanismus zu tun haben könnten. Experimente, um dies näher zu verfolgen, sind in Angriff genommen.

5. Zusammenfassung

Besprochen werden Meßmethoden und Resultate der Untersuchungen über paramagnetische Dispersion in Anwesenheit eines konstanten parallelen Magnetfeldes. Es zeigt sich, daß im Temperaturgebiet der flüssigen Luft Dispersion bei Frequenzen von etwa 10^6 Hz auftritt. Der Verlauf der Dispersion ist bei Chrom- und Eisenalaun flacher, als einer einfachen Debye-Kurve entspricht.

Es wird eine Meßmethode für paramagnetische Absorption beschrieben. Die Meßresultate für verschiedene Stoffe lassen sich durch sehr kurze temperaturunabhängige Relaxationszeiten beschreiben

Unter dem Einfluß eines konstanten Magnetfeldes von etwa 10^3 Ö nimmt die Absorption in Eisenalaun stark zu und verläuft entsprechend einer Debye-Funktion. Die Höhe von deren Maximum nimmt mit zunehmender Feldstärke zu. Die vorher besprochene Dispersion läßt sich befriedigend als Summe einer mit der Absorptionskurve korrespondierenden Debye-Funktion und einer frequenzunabhängigen Funktion der Feldstärke darstellen.

Bei der theoretischen Diskussion wird betont, daß die besprochenen Erscheinungen mit denselben Abweichungen des normalen Langevinschen Paramagnetismus zusammenhängen, die ja der Methode zur Erreichung tiefster Temperaturen mittels adiabatischer Entmagnetisierung eine Schranke setzen. In Abwesenheit eines konstanten Feldes wird die Lage des Dispersions-(und Absorptions-) Gebietes nach Waller nur durch die magnetische Wechselwirkung zwischen den Spins bestimmt. In konstanten Feldern ist sowohl nach Kronig und Bouwkamp (große Felder), als auch nach Casimir und du Pré (mittlere Felder) nur die Wechselwirkung zwischen den Spins und der Wärmebewegung des Kristallgitters maßgebend. Die Abhängigkeit dieser Wechselwirkung von der Temperatur stimmt mit den theoretischen Erwartungen überein, aber die gemessenen Absolutwerte sind etwa um einen Faktor 10^2 größer, als diesen Erwartungen entspricht.

Schrifttum

1. M. B. Belz, Phil. Mag. **44** (1922), 479.
2. H. Bethe, Ann. d. Phys. (5) **3** (1929), 133.
3. G. Breit u. H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 168c.
4. F. Brons u. C. J. Gorter, Physica **5** (1938), 60.
5. F. Brons u. C. J. Gorter, Nature **141** (1938), 369.
6. H. B. G. Casimir u. F. K. du Pré, Physica **6** (1938), 507.
7. A. H. Cooke u. R. A. Hull, Proc. Roy. Soc. A **162** (1937), 404.
8. P. Debye, Phys. ZS. **35** (1934), 923.
9. P. Debye, Ann. d. Phys. (5) **32** (1938), 85.
10. P. Debye, Phys. ZS. **39** (1938), 616.
11. G. Falkenberg, ZS. f. Phys. **5** (1921), 70.
12. M. Fierz, Physica **5** (1938), 433.
13. C. J. Gorter, Physica **3** (1936), 503.
14. C. J. Gorter, Physica **3** (1936), 1006.
15. C. J. Gorter, Nature **137** (1936), 190.
16. C. J. Gorter, Phys. Rev. **51** (1937), 778.
17. C. J. Gorter u. F. Brons, Physica **4** (1937), 579.
18. C. J. Gorter u. F. Brons, Physica **4** (1937), 667.
19. C. J. Gorter u. R. de L. Kronig, Physica **3** (1936), 1009.
20. C. J. Gorter, P. Teunissen u. F. Brons, Physica **5** (1938), 657.
21. W. J. de Haas u. F. K. du Pré, Physica **5** (1938), 501.
22. F. Harms, Ann. d. Phys. **5** (1901), 564.
23. M. H. Hebb u. E. M. Purcell, Journ. Chem. Phys. **5** (1937), 338.
24. W. Heitler u. E. Teller, Proc. Roy. Soc. A **155** (1936), 629.
25. O. M. Jordahl, Phys. Rev. **45** (1934), 87.
26. H. A. Kramers, Proc. Amst. **33** (1930), 959.
27. H. A. Kramers, Comm. Leiden Supp. 68b.
28. H. A. Kramers, Atti Congr. Fis. Como (1927), 545.
29. H. A. Kramers u. J. Becquerel, Comm. Leiden Supp. 68c.
30. R. de L. Kronig, Journ. Opt. Soc. **12** (1926), 547.
31. R. de L. Kronig, Physica **5** (1938), 65.
32. R. de L. Kronig u. C. J. Bouwkamp, Physica **5** (1938) 521.
33. D. P. MacDougall u. W. F. Giauque, Journ. Am. Chem. Soc. **58** (1936), 1032.
34. J. Malsch, Phys. ZS. **33** (1932), 19.
35. W. G. Penny u. R. Schlapp, Phys. Rev. **41** (1931), 194.
36. R. Schlapp u. W. G. Penney, Phys. Rev. **42** (1932), 666.
37. P. Teunissen u. C. J. Gorter, Physica **5** (1938), 483.
38. J. H. van Vleck, Theory of electric and magnetic susceptibilities (1932).
39. J. H. van Vleck, Phys. Rev. **41** (1932), 208.
40. H. J. van Vleck, Journ. Chem. Phys. **5** (1937), 320.
41. J. H. van Vleck, Journ. Chem. Phys. **5** (1937), 556.
42. I. Waller, ZS. f. Phys. **79** (1932), 370.
43. I. Waller, ZS. f. Phys. **104** (1936), 132.

(Eingegangen am 22. September 1938)

Zur Theorie der Relaxationserscheinungen

Von R. de L. Kronig, Groningen (Holland)

(Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit Groningen)

Mit 1 Abbildung im Text

Inhalt. 1. Problemstellung. 2. Mathematische Formulierung des Relaxationsproblems. 3. Akustische Relaxation. 4. Dielektrische Relaxation. 5. Paramagnetische Relaxation. 6. Relaxation in metallischen Leitern. 7. Zusammenfassung. 8. Schrifttum.

1. Problemstellung

Nach den vorangehenden Vorträgen wollen wir zunächst näher erörtern, wie man die Relaxationsprobleme von einem einheitlichen Standpunkt aus charakterisieren kann. In der großen Mehrzahl der Fälle ist die Fragestellung folgendermaßen zu formulieren. Ein Gesamtsystem besteht aus einer großen Anzahl von, meistens gleichartigen, Teilsystemen, die in erster Näherung voneinander unabhängig sind und deren jedes einer Reihe von Zuständen l mit der Energie W_l fähig ist*). Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Teilsysteme über die Energiewerte W_l nach dem Boltzmannschen Gesetz verteilt mit den Besetzungszahlen

$$N_l = N \frac{e^{-\frac{W_l}{kT}}}{\sum e^{-\frac{W_l}{kT}}}, \qquad (1)$$

*) Der Einfachheit halber setzen wir die Zustände als diskret voraus. Eine kontinuierlich veränderliche Mannigfaltigkeit von Zuständen, wie z. B. die Translationszustände von Molekeln, kann man stets durch einen Grenzübergang aus einer diskreten Reihe von Zuständen entstanden denken.

wo N die Gesamtzahl der Teilsysteme, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur bedeutet. Es gilt dann

$$N = \sum N_l ,$$

während durch Vorgabe der Gesamtenergie

$$W = \sum W_l N_l$$

T eindeutig festgelegt ist. Bewirkt man irgendwie, daß die Verteilung in einem gegebenen Augenblick von der Boltzmannschen verschieden ist, so handelt es sich darum, die Größenordnung der Zeit zu bestimmen, in der ein geeignet definiertes Mittel der Abweichungen der Besetzungszahlen N_l von ihren Gleichgewichtswerten auf einen gewissen Bruchteil seines ursprünglichen Betrages, z. B. auf den e-ten Teil, abnimmt. Man spricht dann von Relaxationszeit; eine Bezeichnung, die meines Wissens zuerst von Maxwell verwendet worden ist im Zusammenhang mit der Frage, wie schnell sich die Geschwindigkeitsverteilung der Molekeln in einem Gase einstellt.

Bei den akustischen Relaxationserscheinungen sind die Teilsysteme die Atome oder Molekeln des Gases oder der Flüssigkeit; ihre Energiewerte setzen sich aus den Beiträgen der Translations-, Rotations- und Schwingungsbewegung zusammen, wobei die Translationsenergie kontinuierlich veränderlich, die Rotations- und Schwingungsenergie dagegen einer Reihe diskreter Werte fähig ist. Bei den dielektrischen Relaxationserscheinungen sind die Teilsysteme die elektrischen Dipole; ihre Energie ist die Wechselwirkungsenergie mit dem elektrischen Felde, das teils ein äußeres Feld sein, teils auch, wie in Flüssigkeiten und Festkörpern, von benachbarten Molekeln oder Ionen herrühren kann. Dabei wird die Orientierung gewöhnlich als kontinuierlich veränderlich angenommen, so daß auch die Wechselwirkungsenergie mit dem elektrischen Felde kontinuierlich zwischen zwei Grenzwerten, der parallelen und antiparallelen Einstellung entsprechend, variieren kann. Im magnetischen Falle dagegen tritt in den Stoffen, wofür bisher Relaxation gefunden ist, als Teilsystem der Gesamtspin von Ionen mit unabgeschlossenen Schalen auf, der eine endliche Anzahl von Zuständen einnehmen kann mit Energien, deren Werte durch zwei Ursachen, das innere elektrische Feld in den benutzten Kristallen und ein eventuell angebrachtes äußeres Magnetfeld bestimmt werden.

Was nun zunächst die Untersuchung von Relaxationserscheinungen von experimenteller Seite her betrifft, handelt es sich in erster Linie darum, eine Methode anzugeben, mit der man Abweichungen von der Boltzmannschen Verteilung erzeugen kann. Dazu bieten sich zwei Wege. Man kann erstens die Energie W des Gesamtsystems mehr oder weniger plötzlich ändern. Wie schon gesagt, gehört im Gleichgewicht zu jedem W ein bestimmtes T, zu dem neuen W also ein neues T und damit gemäß Gl. (1) nach der Energiezufuhr eine andere Verteilung N_l, die Zeit nötig hat zu ihrer Einstellung. Bei der akustischen Relaxation liegt dieser Fall vor, indem hier ja durch adiabatische Kompression eines gegebenen Volumenelements im Gase oder der Flüssigkeit Arbeit verrichtet und somit die innere Energie des Volumenelements erhöht wird. Man kann aber auch zweitens die Energiewerte W_l des einzelnen Teilsystems verändern, wenn diese von einem Parameter abhängen; denn auch dann sind gemäß Gl. (1) die alten Besetzungszahlen N_l nicht mehr die richtigen. Das geschieht bei der dielektrischen und paramagnetischen Relaxation, wobei der Parameter die Feldstärke des äußeren elektrischen bzw. magnetischen Feldes ist.

Neben der Erzielung von Abweichungen der N_l von ihren Gleichgewichtswerten ist natürlich weiterhin erforderlich, die Abweichungen oder wenigstens einen Mittelwert derselben beobachten zu können, d. h. eine makroskopisch definierte Eigenschaft des Gesamtsystems anzuweisen, in der diese mittlere Abweichung zum Ausdruck kommt. Das ist nun in der Tat möglich, und zwar ist es bei der akustischen Relaxation die Beziehung zwischen Volumen und Druck, d. h. die Kompressibilität, bei der elektrischen und magnetischen Relaxation die Beziehung zwischen Polarisation bzw. Magnetisierung und der äußeren Feldstärke, d. h. die Dielektrizitätskonstante bzw. die Suszeptibilität, die hierzu Gelegenheit bietet. Daß man dabei gerade periodisch veränderliche Drucke oder Feldstärken benutzt, ist im wesentlichen eine Frage der experimentellen Technik.

2. Mathematische Formulierung des Relaxationsproblems

Um bei Störung des Gleichgewichts überhaupt eine Neueinstellung der Verteilung N_l bekommen zu können, müssen die Teilsysteme imstande sein, Übergänge zwischen ihren verschiedenen Zuständen zu machen. Für jedes Paar solcher Zustände l und m führt man deshalb eine Übergangswahrscheinlichkeit A_{lm} ein. Sie wird im allgemeinen noch von Druck, Temperatur sowie der äußeren elektrischen oder magnetischen Feldstärke abhängig sein. Um die Tatsache der Relaxation mathematisch zu formulieren, stellt man für die N_l Differentialgleichungen auf. Sie lauten

$$\dot{N}_l = \sum_{m \neq l} (N_m A_{ml} - N_l A_{lm}) \qquad (2)$$

und drücken einfach aus, daß die zeitliche Änderung von N_l an zwei Ursachen zuzuschreiben ist: das Zuströmen von Teilsystemen aus den anderen Zuständen m zufolge der Übergangswahrscheinlichkeiten A_{ml} und das Abströmen von Teilsystemen aus dem Zustande l zufolge der Übergangswahrscheinlichkeiten A_{lm}.

In der Praxis ist die Störung des Gleichgewichts stets eine geringe. Man kann nämlich den zeitlich variablen Teil des Druckes im akustischen Fall oder der Feldstärke im elektromagnetischen Fall als klein betrachten. Nennt man diesen Teil allgemein F, so darf man sich, wie überhaupt in allen Dispersionsproblemen, auf die in F linearen Terme beschränken. Dies erlaubt, für die N_l zu setzen

$$N_l = N_l^0 + n_l \,, \tag{3}$$

wo die N_l^0 die Werte der N_l bei Abwesenheit der zeitlich veränderlichen Störung F bedeuten, während die n_l als im allgemeinen von erster Ordnung in F angesehen werden dürfen. Weiterhin kann man die A_{lm}, die, wie schon gesagt, auch von F abhängen werden, nach F entwickeln:

$$A_{lm} = A_{lm}^0 + \left(\frac{\partial A_{lm}}{\partial F}\right)_0 F \,, \tag{4}$$

wobei A_{lm}^0 den Wert von A_{lm} bei Abwesenheit der Störung F darstellt. Im Gleichgewicht muß gelten

$$N_l^0 A_{lm}^0 = N_m^0 A_{ml}^0 \,, \tag{5}$$

da dann die Anzahl der Übergänge in einer Richtung gleich der Anzahl der Übergänge in umgekehrter Richtung ist, oder wegen Gl. (1)

$$A_{lm}^0 = e^{\frac{(W_l^0 - W_m^0)}{kT}} A_{ml}^0 \,.$$

Betrachtung benachbarter Gleichgewichtszustände, d. h. Differentiation nach F, ergibt

$$\left(\frac{\partial A_{lm}}{\partial F}\right)_0 = e^{\frac{(W_l^0 - W_m^0)}{kT}} A_{ml}^0 \left(\frac{\partial}{\partial F}\frac{W_l - W_m}{kT}\right)_0 + e^{\frac{(W_l^0 - W_m^0)}{kT}} \left(\frac{\partial A_{ml}}{\partial F}\right)_0 ;$$

d. h. nach Gl. (1)

$$\left.\begin{aligned} N_l^0 \left(\frac{\partial A_{lm}}{\partial F}\right)_0 = N_m^0 A_{ml}^0 \left(\frac{\partial}{\partial F}\frac{W_l - W_m}{kT}\right)_0 \\ + N_m^0 \left(\frac{\partial A_{ml}}{\partial F}\right)_0 . \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Setzt man Gl. (3) und (4) in Gl. (2) ein und berücksichtigt Gl. (5) und (6), so erhält man schließlich

$$\left.\begin{aligned} \dot{n}_l = \sum_{m \neq l} \Big[n_m A_{ml}^0 - n_l A_{lm}^0 \\ - N_m^0 A_{ml}^0 \left(\frac{\partial}{\partial F}\frac{W_l - W_m}{kT}\right)_0 F \Big] . \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Ist F eine bekannte Funktion der Zeit t, so sind aus diesem System von linearen Differentialgleichungen für die n_l diese als Funktion von t zu ermitteln.

In den Anwendungen hat F die Form

$$F = F_0 e^{2\pi i \nu t} \,,$$

so daß man entsprechend

$$n = n_0 e^{2\pi i \nu t}$$

hat.

Wir erörtern erst den auch praktisch wichtigen Fall, daß l nur zweier Werte 1 und 2 fähig ist, d. h. daß es nur zwei Zustände gibt, zwischen denen sich das Gleichgewicht einstellen muß. Es ergibt sich dann

$$n_1 = -\,n_2 = \frac{C}{1 + i\varrho\nu} \cdot F$$

mit

$$C = -\,\frac{N}{2\left[1 + \cosh\frac{W_1^0 - W_2^0}{kT}\right]} \left(\frac{\partial}{\partial F}\frac{W_1 - W_2}{kT}\right) ,$$

$$\varrho = \frac{2\pi}{A_{12}^0 + A_{21}^0} .$$

Schreibt man $n_l = n_l' - i\,n_l''$, so folgt

$$n_1' = -\,n_2' = \frac{C}{1 + \varrho^2\nu^2} F \,,$$

$$n_1'' = -\,n_2'' = \frac{C\varrho\nu}{1 + \varrho^2\nu^2} F \,,$$

also eine Frequenzabhängigkeit, wie sie zuerst von Debye[1]) für den reellen und imaginären Teil der elektrischen Suszeptibilität von Dipolflüssigkeiten auf klassischer Grundlage abgeleitet worden ist und die wir deshalb kurzerhand als Debyesche Frequenzabhängigkeit bezeichnen wollen. Die Größe ϱ bestimmt, in welchem Frequenzgebiet bei den gleich zu erörternden Versuchen Dispersion und Absorption stattfindet. Man zeigt direkt mit Hilfe der Differentialgleichungen (7), daß im Falle $F = 0$ und von Null verschiedenen Anfangswerten von $n_1 = -\,n_2$ diese exponentiell abnehmen gemäß der Formel

$$n_1 = -\,n_2 \sim e^{-\frac{t}{\tau}} ,$$

wo

$$\tau = \frac{\varrho}{2\pi}$$

ist. τ stellt nach dem eingangs Gesagten die Relaxationszeit dar, deren Zusammenhang mit der Größe ϱ somit klargelegt ist.

Wenn die Teilsysteme mehr als zwei Zustände besitzen, so führen die Gleichungen (7) auf Ausdrücke für die n_l, welche im allgemeinen die Form einer Summe von Ausdrücken des Debyeschen Typus mit verschiedenen Werten von ϱ haben. Wir können dann schreiben

$$n_l = f_l F \,, \tag{8}$$

wo die f_l in der eben genannten Weise von ν abhängen.

3. Akustische Relaxation

Wir müssen jetzt den Zusammenhang besprechen, welcher zwischen den n_l und den experimentell meßbaren Größen besteht, und beginnen mit dem akustischen Fall. Hier handelt es sich um die Kompressibilität in hochfrequenten Schallwellen,

$$\varkappa = -\frac{dv}{dp},$$

wo v das spezifische Volumen, p den zeitlich variablen Teil des Druckes bedeutet, der hier die Rolle von F spielt; denn $\varkappa$ tritt in der Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 X}{\partial t^2} = \frac{1}{\delta \varkappa} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \tag{9}$$

für die Verschiebung X der Volumenelemente des Gases oder der Flüssigkeit in einer ebenen Schallwelle neben der Dichte δ auf. Es gilt aber bei adiabatischer Kompression, wie sie in der Schallwelle vorausgesetzt werden darf,

$$-P\,dv = dW = \sum W_l\,dn_l,$$

wo P der Gesamtdruck ist, der wegen der Kleinheit der Störung mit dem statischen Druck identifiziert werden darf. Mit Hilfe von Gl. (8) folgt dann

$$\varkappa = \frac{1}{P} \sum W_l f_l. \tag{10}$$

Gemäß der Wellengleichung (9) bestimmt der Wert von $\varkappa$, eine im allgemeinen komplexe Größe, sowohl die Ausbreitungsgeschwindigkeit als auch die Dämpfung der Schallwelle in ihrer Abhängigkeit von der in den f_l enthaltenen Frequenz ν; d. h. Schalldispersion und -absorption.

Herr Kneser[2]) hat in seinem Vortrag auseinandergesetzt, wie sich die Rechnung in den praktisch wichtigen Fällen sehr vereinfachen läßt. Er hat bei denjenigen Gasen, bei denen sich die Schalldispersion und -absorption gut messen ließ, nämlich CO_2 und N_2O, gezeigt, daß man bei der Deutung der experimentellen Ergebnisse mit der Annahme auskommt, es sei in jedem Augenblicke die Verteilung über die Translations- und Rotationszustände mit großer Genauigkeit die Gleichgewichtsverteilung und nur die Verteilung über die Schwingungsniveaus eine davon abweichende. Da bei gewöhnlichen Temperaturen höchstens die beiden untersten Schwingungsniveaus eine merkliche Besetzung aufweisen, ergibt sich dann doch nur ein einziges Dispersionsgebiet im Meßbereich.

Auf die Ableitung der Kneserschen Ergebnisse aus unserem allgemeinen Ansatz sei hier nicht näher eingegangen. Dagegen wollen wir an dieser Stelle gleich erörtern, inwiefern die aus den Messungen folgenden Werte für die Übergangswahrscheinlichkeiten atomtheoretisch gedeutet werden können. Daß die Relaxationszeit für die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Translationszuständen wesentlich kleiner ist als die Größenordnung der Periode von 10^{-6} s der praktisch herstellbaren Schallschwingungen, ist durchaus begreiflich; denn bereits Maxwell und Boltzmann[3]) geben hierfür Werte von der Größenordnung der Stoßzeit (etwa 10^{-10} s unter normalen Verhältnissen), indem schon wenige Stöße je Molekel genügen, die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung herbeizuführen. Daß Entsprechendes für die Verteilung über die Rotationsniveaus gilt, machte Kneser plausibel, indem die Energieunterschiede der Rotationsniveaus klein gegenüber der mittleren Translationsenergie und daher wohl bei beinahe jedem Stoß Änderungen der Rotationsquantenzahl zu erwarten sind. Daß dagegen die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Schwingungsniveaus wesentlich langsamer vor sich geht, in Zeiten von der Größenordnung 10^{-5} s, ist nach Kneser ebenfalls zu verstehen, da nur etwa bei einem Stoß in 10^5 genug Translationsenergie verfügbar ist, um das erste Schwingungsquant anzuregen. Daß bei zweiatomigen Gasen, wie N_2 und O_2, die Dispersion und Absorption so viel geringer ist als bei CO_2 und N_2O, findet seine Erklärung in der Tatsache, daß hier das Schwingungsquant, welches ja einer Valenzschwingung entspricht, wesentlich größer ist als das kleinste Schwingungsquant bei CO_2 und N_2O, welches zu der Deformationsschwingung (Knickschwingung) gehört. Die Zahl der Molekeln im ersten angeregten Schwingungszustande ist bei zweiatomigen Molekeln demgemäß zu gering, um noch eine deutlich merkbare Rolle spielen zu können.

Es dürfte in diesem Zusammenhang sehr interessant sein, einmal ähnliche Messungen wie an CO_2 und N_2O am NO vorzunehmen, das als Grundzustand einen $^2\Pi$-Zustand mit einer Aufspaltung von 120 cm hat*). Die Größe dieser Aufspaltung ist ebenfalls vergleichbar mit der Translationsenergie besonders bei niedrigeren Temperaturen. Beobachtung einer Schallabsorption in diesem Falle würde Aufschluß geben über die Wahrscheinlichkeit, durch Stoß die Richtung des Elektronenspins in bezug auf die Richtung des Bahndrehimpulses der Elektronen umzukehren.

4. Dielektrische Relaxation

Wir gehen jetzt über zur Besprechung der dielektrischen Versuche. Bei diesen ist es die Dielektrizitätskonstante ε oder die elektrische Suszeptibilität χ, die zur Messung gelangt. Es gilt, von

*) Wie Herr Kneser mir freundlichst mitteilt, sind solche Untersuchungen bei ihm bereits in Angriff genommen und haben auch zu vorläufigen Ergebnissen geführt.

der Lorentz-Lorenzschen Korrektion zunächst abgesehen,

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} = \chi = \sum M_l f_l \,, \qquad (11)$$

wo M_l das elektrische Moment in der Feldrichtung im Zustand l bedeutet. Wie schon am Anfang gesagt, bezieht sich der Index l hier auf die verschiedenen möglichen Orientierungen der elektrischen Dipole gegenüber der Richtung des elektrischen Feldes, und setzt man die Orientierung meist als kontinuierlich veränderlich an. Das hat seine Berechtigung insofern, als die Messungen an Flüssigkeiten vorgenommen worden sind, wo die Zahl der Stöße so groß ist, daß von einer quantisierten Rotations- oder Schwingungsbewegung der die Dipole tragenden Molekeln doch nicht mehr die Rede ist.

Der die Übergänge zwischen den verschiedenen Orientierungen verursachende Mechanismus ist nach Debye[1]) die Brownsche Drehbewegung der Molekeln. Es ergibt sich damit für $\chi = \chi' - i\chi''$ eine Frequenzabhängigkeit vom früher beschriebenen Typus, die durch eine einzige Relaxationszeit gekennzeichnet wird, d. h.

$$\left.\begin{aligned} \chi' &= \frac{\chi_0}{1 + \varrho^2 \nu^2} \,, \\ \chi'' &= \frac{\chi_0 \varrho \nu}{1 + \varrho^2 \nu^2} \,, \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

wobei χ_0 die statische Suszeptibilität darstellt. Bei den Anwendungen ist zu berücksichtigen, daß außer der von den Dipolen verursachten Suszeptibilität gewöhnlich noch ein von der Deformation der Elektronenhülle herrührender Anteil auftritt. Die Wahrscheinlichkeit der Übergänge kann, wie Debye ebenfalls gezeigt hat, mit der Reibungskonstante η der Flüssigkeit in Zusammenhang gebracht werden, worin die Dipole sich befinden; d. h. bei einer Dipolflüssigkeit mit dem η dieser Flüssigkeit selbst, bei der Lösung eines Dipolstoffes in einem nichtpolaren Lösungsmittel mit dem η des letzteren. Dabei werden die Dipolmolekeln als kugelförmig schematisiert. Zwischen ϱ und dem Kugelradius a besteht dann die Beziehung

$$\varrho = 8\pi^2 \frac{\eta a^3}{kT} \,.$$

Daß ϱ mit zunehmendem η und a größer wird, die Einstellung des Gleichgewichts also langsamer vor sich geht, ist durchaus begreiflich, da durch Vergrößerung von η und a die Brownsche Drehbewegung behindert wird.

Zur Erklärung der Meßergebnisse müssen für a Werte angenommen werden, die in vielen Fällen die richtige Größenordnung der molekularen Abmessungen haben, so daß dann die für die Relaxationszeit gefundenen Werte durchaus verständlich sind. In anderen Fällen jedoch ergibt sich die Notwendigkeit einer Verbesserung der Theorie. Das ist auch durchaus begreiflich, da ja in echten Dipolflüssigkeiten, im Gegensatz zu verdünnten Lösungen polarer Stoffe in nichtpolaren Lösungsmitteln, starke innere Felder auftreten. Diese wird man zunächst zu berücksichtigen suchen durch Anbringung der Lorentz-Lorenzschen Korrektion, wodurch an Stelle von Gl. (11) für die Dielektrizitätskonstante eine Clausius-Mosottische Formel tritt. Wie schon Falkenhagen erwähnt hat, genügt das aber häufig noch nicht. Zur weiteren Verfeinerung der Theorie sind zwei Versuche unternommen: der von Debye[4]) herrührende und schon von Falkenhagen in seinem Vortrag erörterte Ansatz einer quasikristallinen Struktur der Dipolflüssigkeit und eine von Onsager[5]) eingeführte Modifikation des Lorentz-Lorenzschen inneren Feldes. In der erstgenannten Auffassung wird an der Stelle eines jeden Dipols ein lokales inneres Feld eingeführt, das an Größe das mittlere innere Feld wesentlich übertreffen und für verschiedene Dipole ganz verschiedene Richtung haben kann. In den Onsagerschen Betrachtungen dagegen wird berücksichtigt, daß bei der Berechnung des Feldes in einer im Medium angebrachten Höhlung der Verlauf der Kraftlinien in deren Umgebung verändert wird, gegenüber dem Verlauf vor Anbringung der Höhlung. Welche der beiden Betrachtungsweisen zur Deutung der experimentellen Ergebnisse die geeignetere ist, wird die Erfahrung noch lehren müssen.

5. Paramagnetische Relaxation

Beim magnetischen Fall wollen wir etwas länger verweilen. Er ist vom theoretischen Standpunkt aus in vieler Hinsicht wohl der interessanteste, da hier die Verhältnisse am saubersten liegen (endliche Zahl der Zustände des Teilsystems, nämlich des Spins, genau bekannte geometrische Lage der Teilsysteme in bezug aufeinander, relative Kleinheit der Wechselwirkungen, die die Übergänge verursachen[6]) [7]). Auch ist er praktisch bedeutungsvoll, da eine Kenntnis der Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, bei der Diskussion adiabatischer Entmagnetisierungsexperimente von größter Wichtigkeit ist. Die Gl. (11) gilt auch hier, wenn man unter M_l jetzt die magnetischen Momente in der Feldrichtung versteht und in χ wiederum den Teil der Suszeptibilität in Abzug gebracht denkt, der von hochfrequenten Resonanzstellen (Nichtdiagonalelementen des magnetischen Moments) herrührt.

Das Teilsystem ist bei den nach den Messungen von Gorter in Frage kommenden Stoffen, den paramagnetischen Alaunen, der Gesamtspin S von magnetischen Ionen. Er hat für Titan-, Vanadium-, Chrom- und Eisenalaun bzw. die Werte $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, mit 2, 3, 4 und 6 Zuständen. Für Titanalaun erwartet man demgemäß für χ wiederum eine Frequenzabhängigkeit vom Typus (12). Leider liegen hier

keine ausführlichen Messungen vor. Für die anderen Stoffe jedoch sollte im allgemeinen eine Frequenzabhängigkeit entsprechend einer Summe von Debyeschen Termen auftreten. Allerdings ist, wie wir[7]) gezeigt haben, auch bei mehr als zwei Zuständen des Teilsystems unter bestimmten Bedingungen eine durch einen einzelnen Debyeschen Term gegebene Frequenzabhängigkeit zu erwarten. Wie Gorter bei der Diskussion seiner Ergebnisse an Chromalaun bereits erwähnte, scheint hier eine Darstellung mit einem einzigen Debyeschen Term nicht möglich.

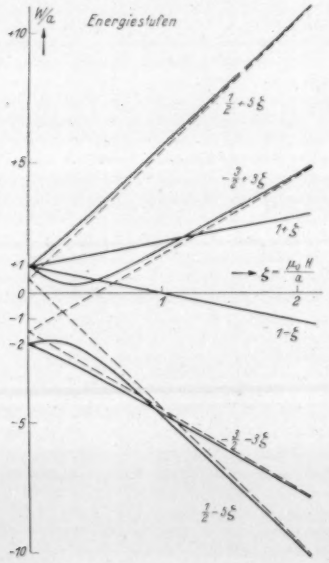


Abb. 1. Energieniveaus des Spins im Eisenalaun als Funktion eines äußeren Magnetfeldes

Gorter hat ebenfalls erwähnt, was die Ursachen der Übergänge der Spins zwischen ihren einzelnen Zuständen sind, und wie die Übergangswahrscheinlichkeiten durch Anlegen eines äußeren konstanten Magnetfeldes neben dem Wechselfelde beeinflußt werden können. Wegen der fundamentalen Bedeutung der betreffenden Prozesse bei den Versuchen über adiabatische Entmagnetisierung sei darauf am Beispiel des Eisenalauns, des meist untersuchten Stoffes, etwas näher eingegangen.

Die Lage der Energieniveaus bei gleichzeitiger Anwesenheit des inhomogenen elektrischen Kristallfeldes und eines äußeren Magnetfeldes ist hier von Debye[8]) und von uns[7]) diskutiert worden und in Abb. 1 in besonders übersichtlicher Weise von Debye für den Fall dargestellt worden, daß die Richtung des Magnetfeldes mit einer der Kubuskanten des kubischen Kristalls parallel ist. Dabei ist die Abszisse ein Maß für die äußere Feldstärke H_e. Für $H_e = 0$ hat der Spin einen doppelt und einen vierfach entarteten Zustand im energetischen Abstand $3a$. (Es scheint nach Untersuchungen von Van Vleck und seinen Schülern zur Zeit noch nicht ganz sicher, ob der zweifach entartete Zustand tiefer liegt, wie in der Abbildung angenommen.) Im Magnetfeld tritt eine Aufspaltung in sechs Zustände auf, wobei sich für genügend große H_e ein Paschen-Back-Effekt, entsprechend einem freien Spin ergibt.

Übergänge zwischen den Zuständen kommen nach Waller[9]) durch zwei Ursachen zustande: durch die Kräfte, welche die Spins zufolge ihrer magnetischen Momente aufeinander ausüben, und durch die Koppelung der Spins an die elastischen Wellen des Gitters. Für einen Spin $S = \frac{1}{2}$, wo die elektrische Ausspaltung nicht vorhanden ist, und für kleine H_e sollte die Relaxationszeit der magnetischen Wechselwirkung nach Waller etwa 10^{-10} s, unabhängig von der Temperatur T, betragen, während die Koppelung an das Gitter viel langsamer wirkt und darum bei der Einstellung des Gleichgewichts keine Rolle spielt. Für Titanalaun mit $S = \frac{1}{2}$ hat Gorter in der Tat diesen Wert gefunden. Für Eisenalaun sind die magnetischen Momente viel größer, entsprechend dem Wert $S = \frac{5}{2}$. Wäre hier keine elektrische Aufspaltung vorhanden, so sollte man für kleine H_e eine schnellere Einstellung des Gleichgewichts erwarten, und zwar nach den Wallerschen Formeln eine etwa 12mal so kleine Relaxationszeit. Gorter findet aber einen Wert, der nur etwa 3mal so klein ist wie bei Titanalaunen. Das hat nun seinen Grund in der elektrischen Aufspaltung. Die Beträge der magnetischen Wechselwirkungsenergie des umzuklappenden Spins mit seinen Nachbarn müssen sich zur Überbrückung eines größeren Energieunterschiedes günstig addieren, was nicht so häufig der Fall ist. Wird das Magnetfeld H_e außerdem noch stark, so tritt eine weitere energetische Trennung der Zustände des Spins auf, wie in Abb. 1 gezeigt, wodurch die magnetischen Übergänge noch mehr erschwert werden. Im Grenzfall großer H_e (Paschen-Back-Effekt) nimmt die magnetische Relaxationszeit nach Kronig und Bouwkamp[10]) gemäß einem Faktor $e^{H_a^2/H_e^2}$ zu, da es sich um ein typisches Schwankungsproblem, die Konzentration vieler kleiner Energiebeträge zu einem großen Betrag, handelt. H_0 hat dabei die Größenordnung der mittleren Feldstärke, die am Orte eines Spins von einem Nachbar herrührt, und beträgt für Eisenalaun etwa 300 Ö.

Es folgt hieraus, daß in starken Magnetfeldern die magnetische Relaxationszeit sehr große Werte

annimmt. Dann wird die Koppelung an die Gitterschwingungen maßgebend. Die von Waller ursprünglich für den Fall $S = \frac{1}{2}$, d. h. fehlende elektrische Aufspaltung gegebener Betrachtungen sind von Heitler und Teller[11]) und von Fierz[12]) den im Eisenalaun vorliegenden Verhältnissen angepaßt worden. Heitler und Teller betrachten die Übergänge eines Spins zwischen zwei seiner Zustände mit gleichzeitiger Absorption oder Emission eines elastischen Quantums und finden eine Wahrscheinlichkeit proportional $H_e^2\,T$. Die Zunahme mit H_e^2 ist leicht verständlich zu machen. Mit wachsendem H_e wächst auch die Aufspaltung der Energieniveaus an, und zwar proportional H_e für genügend große H_e (Paschen-Back-Effekt, vgl. Abb. 1). Die Zahl der elastischen Oszillatoren, deren Frequenz dem Energieunterschied gleich ist und daher für die Absorption eines elastischen Quantums in Frage kommt, nimmt aber nach dem Rayleigh-Jeansschen Gesetz proportional ν^2, d. h. H_e^2 zu. Ist die elektrische Aufspaltung groß gegenüber der magnetischen, dann bestimmt diese die Zahl der wirksamen elastischen Oszillatoren. Das dürfte bei Vanadiumalaun der Fall sein, wo das einfache Grundniveau des Spins von zwei oberen Niveaus durch ein Energieintervall von etwa 4,6 cm getrennt ist. Wegen des großen Betrages dieses Abstandes dürften die Übergänge zufolge der Koppelung an die elastischen Wellen des Gitters hier so häufig sein, daß die entsprechende Relaxationszeit von der Größenordnung 10^{-10} s ist. Einschalten eines äußeren Magnetfeldes der üblichen Größe ändert die genannten energetischen Abstände nur wenig, die Relaxationszeit bleibt im wesentlichen dieselbe, und es tritt keine Unterdrückung der Suszeptibilität auf, was auch experimentell gefunden wurde.

Neben den von Heitler und Teller erörterten Prozessen sind Streuprozesse, wobei ein elastisches Quantum eine Richtungs- und Frequenzänderung erleidet und ein Spin den Energieunterschied aufnimmt oder abgibt (Raman-Effekt der elastischen Quanten), von Wichtigkeit und selbst bei höherer Temperatur von überwiegender Bedeutung. Daß die von Fierz hierfür gefundene Wahrscheinlichkeit, mit ihrer zwischen T^2 und T^7 variierenden Temperaturabhängigkeit um einen Faktor 100 zu große Relaxationszeiten ergibt, rührt vielleicht von dem Umstande her, daß Fierz seine Überlegungen mit einem einfachen kubischen Gitter angestellt hat, während vor allem die Schwingungen der zahlreichen Kristallwassermoleküle in der Alaunen ganz, anders verlaufen wie in diesem schematisierten Modell, indem möglicherweise Häufungsstellen der Schwingungsfrequenzen auftreten.

Wir kommen jetzt zu einem Punkte in der theoretischen Diskussion, wie wir sie bisher gegeben haben, der eigentlich einer Rechtfertigung bedarf. Bei der Aufstellung der Differentialgleichungen (7) haben wir nämlich stillschweigend vorausgesetzt, daß die Teilsysteme die Übergänge zwischen ihren stationären Zuständen unabhängig voneinander machen. Diese Annahme ist nun sicherlich in vielen Fällen durchaus gerechtfertigt. So wird in den akustischen Versuchen die Anregung der Schwingungsniveaus bei den einzelnen Molekeln sicherlich in hohem Maße unabhängig erfolgen, da die Molekeln ja überhaupt nur paarweise in Wechselwirkung treten. Auch die Einstellung der Dipole in einer verdünnten Lösung findet im wesentlichen durch die Wechselwirkung mit den Molekeln des Lösungsmittels statt, so daß ein Dipol nicht weiß, was der andere tut. Dasselbe gilt für die Wechselwirkung der Spins mit den elastischen Wellen des Kristalls. Bei der magnetischen Relaxation der Spins ist es jedoch gerade die Wechselwirkung der Teilsysteme untereinander, die zur Einstellung des Gleichgewichts führt. In diesem Fall sind die Übergänge der Teilsysteme sicherlich nicht statistisch unabhängig, und es wäre hier richtiger, von vornherein das Gesamtsystem zu betrachten. Dies stößt nun auf große mathematische Schwierigkeiten. In einem Grenzfall jedoch ist es möglich, eine strenge Behandlung zu geben, nämlich dann, wenn das System der Spins unter sich zufolge ihrer magnetischen Koppelung in jedem Augenblick im Gleichgewicht ist. Es gelten dann die schon von Gorter am Ende seines Vortrags gegebenen Formeln für die magnetische Suszeptibilität, wie sie unter speziellen Annahmen von Casimir und du Pré[13]) und in allgemeinerer Form von Debye[14]) und von Gorter und mir abgeleitet worden sind. Allerdings ist die Anwendungsmöglichkeit dieser Formeln beschränkt, da sie nur in hinreichend großen Magnetfeldern physikalisch interessante Resultate ergeben, dort aber gerade aus den oben besprochenen Gründen die Voraussetzung des Gleichgewichts im Spinsystem zufolge der magnetischen Wechselwirkung nicht oder ungenügend erfüllt ist.

Es soll an dieser Stelle noch auf eine neue Möglichkeit gewiesen werden, die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Spins in den magnetischen Alaunen experimentell zu studieren. In hinreichend großen Magnetfeldern und bei geeigneten Temperaturen kann die Relaxationszeit auf 10^{-5} s und weniger heruntergedrückt werden. Das legt nun nahe, die Kneser'sche Methodik auf die magnetischen Alaune zu erstrecken und nach einer Schalldispersion infolge mangelhafter Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der Spins im Gebiet der Temperatur des flüssigen Heliums zu suchen. Die nichtmagnetischen Alaune wären dabei geeignete Vergleichsobjekte. Ich fühle mich nicht berufen, über die experimentelle Ausführbarkeit dieser Idee zu urteilen.

Aus den bisherigen Überlegungen dürfte bei aller individueller Verschiedenheit der akustischen,

elektrischen und magnetischen Relaxationserscheinungen ihr gemeinsamer Charakter zur Genüge deutlich geworden sein. Das führt dazu, den im optischen Fall von Kramers[15]) allgemein postulierten Zusammenhang von Dispersion und Absorption auf den akustischen Fall zu übertragen. Im optischen Fall gilt die Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} = V^2 \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}, \tag{13}$$

wobei $V = n\,c$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist, die als komplexe Größe erscheint, da der Brechungsindex n bei Auftreten von Absorption komplex ist. Schreibt man $V = V' - iV''$, so können die Kramersschen Beziehungen auf die Form

$$\left.\begin{aligned} V'(\nu) - V'(\infty) &= \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\nu_1 V''(\nu_1)}{\nu_1^2 - \nu^2}\,d\nu_1, \\ V''(\nu) &= -\frac{2}{\pi}\,\nu \int_0^\infty \frac{V'(\nu_1) - V'(\infty)}{\nu_1^2 - \nu^2}\,d\nu_1 \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

gebracht werden. Im akustischen Fall hat nun nach Gl. (9) die Wellengleichung dieselbe Form wie Gl. (13), wenn man nur hier

$$V^2 = \frac{1}{\delta \varkappa}$$

setzt.

Die physikalische Bedeutung der Beziehungen (14) dürfte, wie von Kramers selbst kurz ausgeführt, folgendermaßen formuliert werden können: Werden die Beziehungen (14) durch zwei Funktionen $V'(\nu)$ und $V''(\nu)$ für alle reellen ν erfüllt, wobei $V'(\nu)$ außerdem gerade, $V''(\nu)$ ungerade ist und beide für $\nu = \infty$ verschwinden, so existiert eine in der unteren komplexen Halbebene analytische Funktion $V(\nu)$ der komplexen veränderlichen ν, die auf der reellen Achse die Werte $V'(\nu) - iV''(\nu)$ annimmt. Es existiert dann also eine endliche (komplexe) Fortpflanzungsgeschwindigkeit auch für komplexe ν mit negativem Imaginärteil; oder mit anderen Worten nicht nur ein rein periodischer, sondern auch ein zeitlich exponentiell angefachter Erregungszustand kann sich im Medium ausbreiten. Dies auch im akustischen Fall zu fordern, erscheint wohl sinnvoll.

6. Relaxation in metallischen Leitern

Endlich sei hier noch an die Relaxationserscheinungen in metallischen Leitern erinnert. Auch die richtige Neuverteilung der Leitungselektronen auf ihre verschiedenen Zustände beim Einschalten oder der Änderung des elektrischen Feldes erfordert eine endliche Zeit. Dies äußert sich darin, daß in einem periodischen elektrischen Felde von genügend hoher Frequenz der Zusammenhang zwischen Stromstärke und Feldstärke nicht mehr durch die statische Leitfähigkeit gegeben ist. Experimentell kommt das zum Vorschein im Versagen der Hagen-Rubensschen Beziehung zwischen dem Reflexionskoeffizienten der Metalle und der statischen Leitfähigkeit. Mit Hilfe des Blochschen Modells der Elektronen im periodischen Potentialfeld konnte von der Größenordnung der Relaxationszeit, etwa 10^{-13} s, Rechenschaft abgelegt werden[16]), was das Modell des Elektronengases noch nicht erlaubte. Der Mechanismus, welcher hier die Übergänge der Leitungselektronen zwischen ihren Zuständen bewirkt, ist wiederum die Koppelung an die elastischen Schwingungen des Metallgitters.

Zusammenfassung

Bei den Relaxationsproblemen handelt es sich meistens um die Frage, wie schnell sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen einer großen Anzahl gleichartiger Teilsysteme (Atome, Molekeln, Dipole, Spins usw.) einstellt. Wesentlich ist dabei ein Mechanismus der Wechselwirkung, welche für die Teilsysteme eine endliche Wahrscheinlichkeit der Übergänge zwischen ihren stationären Zuständen (Schwingungs-, Rotations-, Translationszustände, Teilniveaus im elektrischen Kristallfelde oder in äußeren elektrischen und magnetischen Feldern) zur Folge hat. Es ist die Aufgabe der Atomtheorie, Rechenschaft von Art und Größe dieser Wechselwirkung abzulegen und die Abhängigkeit der Relaxation von den verschiedenen Variabeln (Druck, Temperatur, Verdünnungsgrad der Kristalle, Stärke der äußeren Felder) zu begreifen. An Hand der in den vorhergehenden Vorträgen besprochenen Einzelangaben wird erläutert, inwiefern dies bisher gelungen ist.

Schrifttum

1. P. Debye, Polare Molekeln. Leipzig (1929).
2. H. O. Kneser, Ann. d. Phys. (5) **11** (1931), 761, 777; **16** (1933), 337.
3. L. Boltzmann, Gas-Theorie I. Leipzig (1923).
4. P. Debye, Phys. ZS. **36** (1935), 100, 193; P. Debye u. W. Ramm, Ann. d. Phys. (5) **28** (1937), 28.
5. L. Onsager, Journ. Am. Chem. Soc. **58** (1936), 1486; J. H. Van Vleck, Journ. chem. Phys. **5** (1937), 320, 556.
6. C. J. Gorter u. R. de L. Kronig, Physica **3** (1936), 1009.
7. R. de L. Kronig, Physica **5** (1938), 65.
8. P. Debye, Ann. d. Phys. (5) **32** (1938), 85.
9. I. Waller, ZS. f. Phys. **79** (1932), 370.
10. R. de L. Kronig u. C. J. Bouwkamp, Physica **5** (1938), 521.
11. W. Heitler u. E. Teller, Proc. Roy. Soc. London (A) **155** (1936), 629.
12. M. Fierz, Physica **5** (1938), 433.
13. H. B. G. Casimir u. K. F. du Pré, Physica **5** (1938), 507.
14. P. Debye, Phys. ZS. **39** (1938), 616.
15. H. A. Kramers, Atti Congr. dei Fisici, Como (1927), 545.
16. R. de L. Kronig, Proc. Roy. Soc. London (A) **124** (1929), 409; **133** (1931), 255.

(Eingegangen am 15. September 1938)

Zur Frage der Stoßanregung intramolekularer Schwingungen

Von A. Eucken und L. Küchler, Göttingen

(Vorgetragen von A. Eucken)

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen)

Mit 4 Abbildungen im Text

Inhalt. Es werden die in früheren und neuen Arbeiten aus Ultraschalldispersionsmessungen erhaltenen Zahlenwerte über die Überführung von Schwingungs- in Translationsenergie beim Zusammenstoß gleicher und verschiedener Molekeln wiedergegeben und auf Grund neuer theoretischer Gesichtspunkte besprochen.

1. Wie bereits in dem Vortrage von Kneser angegeben wurde, sieht man bei der Auswertung von Schalldispersionsmessungen häufig als charakteristische molekulare Konstante die Übergangswahrscheinlichkeit oder „Stoßausbeute" an, die dargestellt wird durch das Verhältnis der Zahl der Stöße, bei denen die Energie eines Schwingungsquants in Translationsenergie verwandelt wird, zu der Gesamtzahl der in der gleichen Zeit erfolgenden gaskinetischen Stöße. Wir ziehen indessen die Verwendung des reziproken Wertes, der sog. „wirksamen Stoßzahl" Z^*, vor, die unmittelbar angibt, welche gaskinetische Stoßzahl durchschnittlich erforderlich ist, um den Übergang einer mit einem Schwingungsquant angeregten Molekel in eine unangeregte Molekel zu ermöglichen.

Einen Überblick über die größtenteils bereits in früheren Arbeiten[1]) bei 20° C gewonnenen Zahlenwerte für Z^* bietet Zahlentafel 1, in welche auch die an Gasmischungen erhaltenen Ergebnisse, d. h. die beim Zusammenstoß verschiedenartiger Molekeln wirksamen Stoßzahlen Z^* aufgenommen sind.

Zahlentafel 1

Zahl der Stöße, die zur Abgabe eines Schwingungsquants seitens einer Molekel des Grundgases erforderlich sind (20° C)

Zusatzgas	Grundgase Cl_2	N_2O	CO_2
Kein Zusatz	34000	—	—
	—	7500	—
	—	—	50000
N_2	43000	—	—
Ar	> 32000	33000	47000
He	900	1000	2600
H_2	780	650	300
D_2	—	440	—
CO	230	3600	—
CH_4	190	840	2400
NH_3	—	450	—
HCl	120	—	130
H_2O	—	105	105

Bemerkenswert ist der Umstand, daß die Stoßzahl Z^* bei reinen Gasen (Zusammenstoß gleichartiger Molekeln) relativ hoch (von der Größenordnung 10^4) ist. Wenig verschieden hiervon sind die Stoßzahlen beim Zusammenstoß verschiedenartiger Molekeln, wenn die beiden Stoßpartner chemisch gegeneinander indifferent sind — nur Helium bildet hier als Stoßpartner eine Ausnahme. Dagegen sinkt die Stoßzahl sehr erheblich, unter Umständen um $2^1/_2$ Zehnerpotenzen ab, wenn die Stoßpartner im Prinzip chemisch miteinander zu reagieren vermögen, wobei jedoch ausdrücklich betont sei, daß unter den Bedingungen der Schalldispersionsversuche tatsächlich noch keinerlei Reaktion vor sich geht. Als charakteristisch seien die speziell für die Stoßpartner $Cl_2 + N_2$ und $Cl_2 + CO$ erhaltenen Ergebnisse hervorgehoben: Obgleich sich die physikalischen Eigenschaften der N_2[2]) und CO-Molekel bekanntlich recht wenig voneinander unterscheiden, erhält man für die Stoßzahl Z^* beim CO als Stoßpartner einen um etwa den Faktor 200 kleineren Wert als beim N_2.

2. Eine Erweiterung der bisher für Z^* vorliegenden Zahlensammlung erschien zur Aufklärung folgender Fragen wünschenswert:

a) Zu welchen Stoßzahlen gelangt man, wenn in den schwingungsfähigen Molekeln mehrere Normalschwingungen vorhanden sind? Insbesondere läßt sich für jede einzelne Normalschwingung ein bestimmter Z^*-Wert nachweisen oder ist nur ein einziger (gemeinsamer) Z^*-Wert wirksam?

b) Wie ändert sich Z^* von Fall zu Fall innerhalb eines größeren Temperatur-Intervalls? Zwar wurde bereits in früheren Untersuchungen die Temperaturabhängigkeit der wirksamen Stoßzahl verfolgt, doch bedürfen die damals erhaltenen Ergebnisse noch in mancher Hinsicht einer Ergänzung und Erweiterung.

Eine ausführliche Beschreibung der auch von uns benutzten Versuchsanordnung und Apparatur findet sich bei Eucken und Nümann (a. a. O.); erwähnt sei an dieser Stelle nur, daß dieselbe für ein Arbeiten innerhalb eines relativ weiten Druckbereichs (von etwa $^1/_3$ bis 5 Atm) eingerichtet war. Es hat sich nämlich (im Einklang mit theoretischen Überlegungen) ergeben, daß die Dispersionskurve sich stets darstellen läßt als eine Funktion des Argumentes ν/p (ν = Schallfrequenz, p = Druck); zur Aufnahme einer Dispersions- oder Absorptionskurve genügte daher im allgemeinen eine Variation des Druckes unter Verwendung ein und desselben Schallsenders (nur zur Kontrolle wurden hin und wieder Sender verschiedener Frequenz benutzt). Einige speziellere, neuerdings mit der Apparatur gewonnene Erfahrungen und an ihr angebrachte Verbesserungen wurden an anderer Stelle beschrieben[2]), wo u. a. auch eine Besprechung der aus verschiedenen Gründen nicht unbeträchtlichen Fehlergrenzen der erhaltenen Z^*-Werte zu finden ist.

[1]) A. Eucken u. R. Becker, ZS. phys. Chem. B **27** (1934), 235; A. Eucken u. H. Iaacks, ZS. phys. Chem. B **30** (1935), 85; A. Eucken u. E. Nümann, ZS. phys. Chem. B **36** (1937), 163.

[2]) L. Küchler, ZS. phys. Chem. B **41** (1938), 199.

3. Unsere an reinem CO_2 und N_2O, sowie einigen CO_2- und N_2O-Mischungen ausgeführten Messungen führten zu folgenden Ergebnissen:

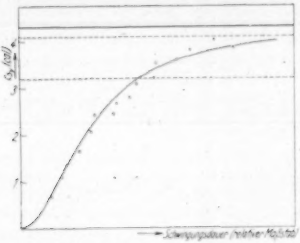


Abb. 1. Abhängigkeit der Schwingungswärme von der Schallfrequenz ($CO_2 + 3{,}8$ v. H. H_2; 586° K)

a) In allen bisher untersuchten Fällen erhielten wir eine normale einheitliche Dispersionskurve, die sich durch Verwendung einer einzigen Stoßzahl Z^* befriedigend darstellen

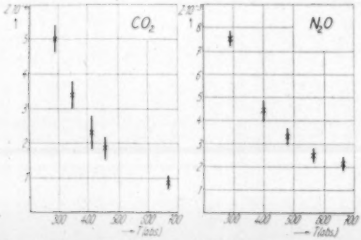


Abb. 2. Abhängigkeit der Stoßzahlen von der Temperatur bei reinen Gasen

läßt, während bei Vorhandensein mehrerer (den einzelnen Normalschwingungen entsprechenden) Stoßzahlen ein stufenartiger Verlauf der gesamten Dispersionskurve zu erwarten war. Als typisches Beispiel ist auf Abb. 1 die an einer CO_2—H_2-Mischung (96,2 v. H. CO_2, 3,8 v. H. H_2) bei 586° K beobachtete Dispersionskurve (Schwingungswärme als Funktion des Produktes p/ν wiedergegeben; zwar zeigen die Meßpunkte eine gewisse, durch unvermeidliche Versuchsfehler bedingte Streuung, doch lassen sie sich im großen ganzen der normalen (mittels eines einzigen Z^*-Wertes) darzustellenden Dispersionskurve zwanglos anpassen.

Freilich schließt dieser Befund keineswegs die Möglichkeit aus, daß den verschiedenen Normalschwingungen des CO_2 und N_2O primär verschiedene wirksame Stoßzahlen Z^* zukommen, falls man annimmt, daß zwischen den verschiedenen Frequenzen verhältnismäßig rasch, wahrscheinlich schon nach wenigen Stößen, ein Ausgleich der Schwingungsenergie stattfindet, so daß nur die Stoßzahl der am leichtesten anregbaren Frequenz (beim CO_2 und N_2O der Knickschwingung) zur Beobachtung gelangt. Gerade beim N_2O und CO_2 ist nun ein derartiger Effekt aus dem Grunde einleuchtend, weil hier die beiden hauptsächlich angeregten Frequenzen, die Knickschwingung und die symmetrische Valenzschwingung, sehr nahe im Verhältnis 1 : 2 stehen, so daß zwischen der ersten Oberschwingung der Knickschwingung und der Valenzschwingung eine Resonanz vorhanden ist, die nach zahlreichen sonstigen Erfahrungen einen sehr leichten Energieaustausch zur Folge hat[3]). Es wird daher von Interesse sein, eine Molekel (z. B. COS) zu untersuchen, bei der die Resonanz zwischen einer Grundschwingung und der ersten Oberschwingung der anderen Grundschwingung möglichst schlecht ist; wahrscheinlich wird man hier tatsächlich zu einer Dispersionskurve gelangen, aus der sich zwei verschiedene Werte für Z^* ergeben.

b) Die Temperaturabhängigkeit der Stoßzahlen Z^* zwischen 290 und etwa 700° K ist für reines CO_2 und N_2O, sowie CO_2 mit einigen Zusatzgasen den Abb. 2 und 3 zu entnehmen, auf denen die Länge der senkrechten Striche die Größe des doppelten mittleren Fehlers der betreffenden Meßpunkte angibt, die durchweg Mittelwerte aus einer größeren Zahl von Einzelmessungen darstellen. Es ergibt sich, daß die Stoßzahlen der reinen Gase mit steigender Temperatur stark absinken; bei Vorhandensein von Zusatzgasen, welche

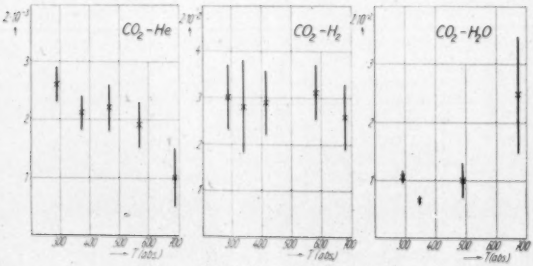


Abb. 3. Abhängigkeit der Stoßzahlen von der Temperatur bei Gasmischungen

[3]) Auch beim Methan ergab sich nach kürzlich in unserem Institut von Aybar angestellten Versuchen eine einheitliche Dispersionskurve, die sich mittels eines einzigen Z^*-Wertes darstellen läßt. Hier liegen die beiden im Versuchsgebiet thermisch angeregten Grundfrequenzen relativ nahe beieinander (1310 und 1520 cm^{-1}), so daß zwischen diesen infolge des Vorhandenseins einer noch ausreichenden Resonanz relativ leicht unmittelbare Energieübergänge stattfinden dürften.

die Absolutwerte der Stoßzahlen stark erniedrigen, ist auch ihre Temperaturabhängigkeit erheblich geringer. Bemerkenswert ist bei der CO_2—H_2-Mischung das Durchlaufen eines Minimums, welches trotz des verhältnismäßig großen Fehlerbereichs der Meßpunkte wohl als sichergestellt gelten darf.

Um die gesamte Temperaturabhängigkeit der Stoßzahl Z^* durch eine Zahl pauschal auszudrücken, bildet man zweckmäßig das Verhältnis Z^*_{293}/Z^*_{673}, wobei freilich das beim CO_2—H_2O gefundene Minimum nicht berücksichtigt werden kann.

Zahlentafel 2

Absolutwerte und Temperaturquotienten der Stoßzahlen bei CO_2 und N_2O mit verschiedenen Stoßpartnern

	$Z_{(293°\,K)}$	$Z_{(673°\,K)}$	Z_{293}/Z_{673}
CO_2—CO_2	50000	9000	5,6
N_2O—N_2O	7500	2100	3,6
CO_2—He	2600	1000	2,6
N_2O—He	1000	≈ 1000	≈ 1
CO_2—H_2	300	260	1,1
CO_2—H_2O	105	250	0,4
N_2O—H_2O	105	(210*)	(0,5)*)

*) Bei 500° K.

Wie voranstehende Zahlentafel 2 zeigt, besteht offenbar eine Beziehung zwischen der Größe des Absolutwertes, der Stoßzahl Z^* bei tiefer Temperatur und dem Temperaturquotienten Z^*_{293}/Z^*_{673}: Je größer Z^*, desto größer ist der Temperaturquotient. Bei $Z^*_{293} \approx 1000$ ist der Temperaturquotient etwa gleich eins, für $Z^*_{293} < 1000$ wird er ein echter Bruch. Wie weit diese Beziehung allgemein gültig ist, können nur weitere Messungen an einer größeren Zahl von Gasen und Gasmischungen zeigen. Das kürzlich von Aybar untersuchte Methan läßt sich gut in Zahlentafel 2 einreihen ($Z^*_{293} \approx 20000$; $Z^*_{293}/Z^*_{673} \approx 4$). Dagegen ist diese Beziehung nach den Ergebnissen von Eucken und Becker nicht erfüllt bei Gasmischungen mit Cl_2 als Grundgas. Allerdings ist hierfür nur ein einziges Beispiel genauer untersucht, nämlich $Cl_2 + CO$; in diesem Falle erhält man: $Z^*_{293} \approx 200$, $Z^*_{293}/Z^*_{673} \approx 3$. Wir beabsichtigen, eine Nachprüfung dieses Befundes vorzunehmen; sollte er sich bestätigen, so würde dies besagen, daß die durch Zahlentafel 2 zum Ausdruck kommende Korrelation sich nur auf Deformationsschwingungen, nicht auf Valenzschwingungen bezieht.

4. Die bisherigen Versuche[4]), den Mechanismus des Übergangs von Schwingungsenergie in Translationsenergie und umgekehrt theoretisch zu erfassen, haben im großen ganzen noch nicht zu einem befriedigenden Ergebnis geführt; vor allem ist es noch nicht gelungen, zu erklären, warum der fragliche Energieübergang gerade bei solchen Stoßpartnern sehr erleichtert ist, die chemisch miteinander zu reagieren vermögen.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß es möglich ist, die Mehrzahl der bisher vorliegenden Ergebnisse wenigstens qualitativ zu deuten, wenn man sich des halbmodellmäßigen Bildes der Potentialkurve bedient, welches sich auch bei sonstigen Problemen des Energieüberganges, z. B. bei den Prädissoziationserscheinungen gut bewährt hat.

Betrachtet man zunächst den Zusammenstoß zweier gleichartiger (schwingungsfähiger) Molekeln, z. B. $CO_2 + CO_2$, so erhält man offenbar (van der Waalssche) Potentialmulden, von denen die untere sich auf den schwingungslosen Zustand beider Molekeln bezieht, während bei der oberen eine der Molekeln angeregt ist, also ein Schwingungsquant enthält (vgl. Abb. 4a). Es ist anzunehmen, daß

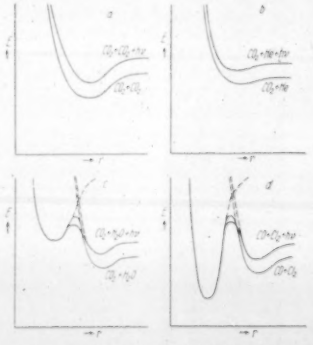


Abb. 4. Darstellung der Verhältnisse beim Zusammenstoß gleicher oder verschiedener Molekel mit Hilfe von Potentialkurven

beide Potentialmulden etwa die gleiche Gestalt haben werden und nur in senkrechter Richtung (entsprechend der Größe des Energiequants) gegeneinander verschoben sind. Ein Übergang von der einen zur anderen Kurve kann nun in der Weise erfolgen, daß sich bei einem Zusammenstoß der Aufpunkt des Systems auf einer der Kurven (etwa der unteren) zunächst von rechts nach links bewegt. Je nach der Größe der Translationsenergie kehrt sich die Bewegung bei einem bestimmten Punkte um, wo (bei konstanter Energie) ein Umspringen auf die andere (obere) Potentialmulde möglich ist. Dieses Umspringen, d. h. eine Verwandlung von Translationsenergie in Schwingungsenergie oder umgekehrt, wird nun cet. par. um so leichter vor sich gehen, je geringer der

[4]) Z. B. H. Gershinowitz, Journ. chem. Phys. **5** (1937), 54. Vgl. dazu auch die Zusammenfassung von O. Oldenberg u. A. A. Frost, Chem. Rev. **20** (1937), 99.

horizontale Abstand der beiden Potentialkurven an dem Umkehrpunkt ist. Wie Abb. 4a erkennen läßt, wird dieser Abstand infolge der zunehmenden Steilheit der Potentialkurven um so kleiner, je höher der Umkehrpunkt liegt, je größer also die Translationsenergie ist. Auf diese Weise erklärt sich zwanglos die Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit und damit die Abnahme der wirksamen Stoßzahl Z^* mit steigender Temperatur.

Zu ganz anderen Verhältnissen gelangt man, wenn die beiden Molekeln eine chemische Verbindung zu bilden vermögen (z. B. $H_2O + CO_2 = H_2CO_3$ oder $CO + Cl_2 = COCl_2$). Dann liegt gewissermaßen hinter der van der Waalsschen Potentialmulde noch eine Potentialmulde, die einer chemischen Bindung entspricht, und deren Verfolgung nach rechts oben zur Bildung mindestens eines angeregten Dissoziationsproduktes führen wird ($H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O^*$ oder $CO_2^* + H_2O$). Zunächst existiert jede der beiden Potentialmulden für sich. Da sie sich aber schneiden, werden Übergänge stattfinden (ebenso wie bei der Prädissoziation), und zwar etwa entlang den ausgezogenen Kurventeilen; es findet also in Wirklichkeit eine Einwirkung der chemischen Potentialkurve auf die van der Waalssche im Gebiet ihres ansteigenden Astes statt. Nun kann man sich leicht vorstellen, daß die obere van der Waalssche Potentialmulde, bei der einer der Stoßpartner bereits Schwingungsenergie besitzt, stärker als die untere durch die chemische Potentialmulde beeinflußt wird. Das kann auf der einfachen Darstellung der Potentialmulden nicht mehr anschaulich gemacht werden, da es noch auf einen weiteren Parameter ankommt, nämlich im Falle des $CO_2 + H_2O$ auf die jeweilige Winkelung der CO_2-Molekel, im Falle der Reaktion $CO + Cl_2$ auf den jeweiligen Abstand der Cl-Atome.

Grundsätzlich handelt es sich nunmehr um eine Anwendung des Franck-Condonschen Prinzips[5]): Man wird nämlich anzunehmen haben, daß ein Übergang aus dem Gebiete der van der Waalsschen Potentialkurve in das der chemischen Potentialkurve um so leichter erfolgt, je ähnlicher die gesamte Konfiguration der beiden Stoßpartner im Gebiete der van der Waalsschen Potentialkurve bereits der zu bildenden chemischen Verbindung ist. Speziell beim Zusammenstoß einer CO_2- und H_2O-Molekel kann sich die Verbindung H_2CO_3 bilden, der die Konfiguration

zuzuschreiben ist. Beim Zusammenstoß einer CO_2- und H_2O-Molekel tritt nun häufig eine dieser bereits ähnliche Konfiguration

auf, wenn die Knickschwingung der CO_2-Molekel angeregt ist, während die entsprechende Konfiguration bei einer unangeregten CO_2-Molekel

von der der chemischen Verbindung noch merklich verschieden ist. Im Falle eines Zusammenstoßes einer Cl_2- und CO-Molekel, bei welchem die Möglichkeit der Bildung einer Phosgenmolekel besteht, ist zu beachten, daß der Abstand der Cl-Atome im Phosgen größer ist, als im unangeregten Cl_2; infolgedessen wird eine schwingende Cl_2-Molekel beim Auftreffen auf eine CO-Molekel sich mit dieser leichter zu Cl_2CO verbinden, als eine nicht schwingende Cl_2-Molekel.

Wesentlich ist nun, daß man durch das so gewonnene Bild des gesamten Potentialverlaufs (Abb. 4c und d) zu einem Schnitt der ansteigenden (modifizierten) Äste der van der Waalsschen Potentialkurven für $M_1 + M_2$ und für $M_1 + M_2 + h\nu$ gelangt. Das besagt aber, daß der Übergang von einer Potentialkurve in die andere, und damit die Stoßübertragung hier verhältnismäßig wenig gehemmt ist, d. h. es ergeben sich zunächst entsprechend dem tatsächlichen Befund kleine Absolutwerte für die Stoßzahlen. Gleichzeitig ergibt sich aber, wie unmittelbar ersichtlich, auch ein kleinerer Temperaturkoeffizient für die Stoßzahlen; sogar das Auftreten eines Minimums (bei variabler Temperatur) wird verständlich, wenn nämlich der Schnittpunkt der beiden Potentialkurven ziemlich tief liegt (Abb. 4c) und daher bei erhöhter Temperatur (großer Translationsgeschwindigkeit) der Umkehrpunkt oberhalb des Schnittpunktes zu liegen kommt. Doch besteht natürlich auch die Möglichkeit (Abb. 4d), daß der Schnittpunkt der Potentialkurven relativ hoch liegt; in diesem Falle werden keine extrem kleinen Absolutwerte für Z erreicht, und es bleibt auch noch, wenigstens bei tiefer Temperatur, ein negativer Temperaturkoeffizient der Stoßzahlen übrig.

Gewisse Schwierigkeiten bereitet freilich bei dieser Deutung der Befund, der für die mit He als Stoßpartner erhaltenen Stoßzahlen, und zwar sowohl für die relativ kleinen Absolutwerte wie auch die geringe Temperaturabhängigkeit, erhalten wurde. Man kann hier wohl schwerlich das Vorhandensein einer vorgelagerten chemischen Potentialmulde annehmen. Aber es besteht die Möglichkeit, wie auf Abb. 4b angedeutet, daß der ansteigende Ast der Potentialkurven hier sehr steil und nahezu geradlinig

[5]) An dieser Stelle schließen sich obige Darlegungen an bereits früher angestellte Betrachtungen [A. Eucken u. R. Becker, ZS. phys. Chem. B **20** (1933), 472ff.] wieder an.

ansteigt; auf diese Weise würde man gleichfalls (wegen des geringen und mit der Temperatur nur wenig veränderlichen Abstandes dieser Teile der Potentialkurven) zu relativ kleinen und nahezu temperaturkonstanten Werten für die Stoßzahlen gelangen.

Zusammenfassung

1. Es wird eine Zusammenstellung der Stoßzahlen (bei 20° C) gegeben, die aus Schalldispersionsmessungen für die Überführung von Schwingungs- in Translationsenergie bei Zusammenstößen verschiedener Molekeln mit Cl_2-, N_2O- und CO_2-Molekeln erhalten wurden.

2. Auch wenn mehrere Normalschwingungen angeregt sind, wurde in allen bisher untersuchten Fällen eine glatte Dispersionskurve gefunden, die für die gesamte Schwingungsenergie eine einzige Stoßzahl liefert.

3. Bei den wenigen bisher über einem größeren Temperaturbereich (400°) untersuchten Gasen bzw. Gasmischungen zeigt sich ein auffallender Parallelismus zwischen Absolutwert und (Brutto-) Temperaturabhängigkeit der Stoßzahlen.

4. Es wird in gewisser Analogie zu den Prädissoziationserscheinungen eine qualitative Deutung der experimentellen Ergebnisse mit Hilfe des halbmodellmäßigen Bildes der Potentialkurven gegeben.

(Eingegangen am 23. September 1938)

Aussprache

C. J. Gorter, Groningen (Holland): Ich möchte auf eine Analogie des unelastischen Zusammenstoßes zwischen zwei Molekeln mit dem Raman-Effekt hinweisen. Bei diesem Effekt handelt es sich um die unelastische Streuung von Lichtquanten. In der Theorie des Raman-Effektes spielen die virtuellen Übergänge zu den erzeugten Zuständen eine Rolle; je niedriger diese angeregten Zustände liegen, um so größer ist die Intensität des Raman-Effektes. Könnte vielleicht die Tatsache, daß bei chemisch affinen Molekeln die unelastischen Zusammenstöße so häufig sind, auch ohne auf genaue Mechanismen einzugehen, nicht als Folge niedrig liegender Zustände der Kombinationsmolekel gedeutet werden?

A. Eucken, Göttingen: Wie bei allen quantenmechanischen Prozessen spielen gewiß auch bei unelastischen Zusammenstößen zweier Molekeln die Gesamtheit der virtuellen Zustände und die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten eine ausschlaggebende Rolle, wobei cet. par. letztere um so größer sind, je geringer die Energiedifferenz ist. In diesem Sinne und in grundsätzlicher Übereinstimmung mit den Ausführungen des Vortrags ist es zweifellos nicht unberechtigt, eine Parallele zwischen dem Raman-Effekt und dem Stoßprozeß zweier Molekeln zu ziehen.

Über die innere Reibung fester Körper.
II. Mitteilung:
Thermische Dämpfung bei Biegeschwingungen

Von K. Bennewitz und H. Rötger, Jena

(Mitteilung
aus der physikalisch-chemischen Abteilung
des Chemischen Laboratoriums, Jena)

Mit 2 Abbildungen im Text

Inhalt. Zur Theorie. a) Thermodynamischer Teil. b) Ausgleichsteil. — Experimentelles. — Zusammenfassung.

Zur Theorie

In einer früheren Arbeit[1]) war von uns der Versuch gemacht worden, die innere Reibung der Festkörper auf die Vorstellung zurückzuführen, daß bei der Deformation Gradienten einer Größe G im Inneren auftreten, die einerseits die elastische Kraft vergrößern, andererseits zeitlich abklingen. Als Größe G kamen in Frage: Energie und Masse und dementsprechend für die Ausgleichstendenz Wärmeleitung und Diffusion; indessen machten wir von dieser Spezialisierung keinen Gebrauch. Die allgemeine Lösung dieses Ansatzes für ein schwingendes System lieferte ein Dekrement λ, das in charakteristischer Weise von der Schwingungsdauer T (Frequenz) abhängig ist, nämlich

$$\lambda = \frac{\pi}{2M} \cdot \frac{\varepsilon}{E} \cdot \frac{1}{\mathfrak{Cof}\left(\ln \frac{T}{\tau}\right)}. \qquad (1)$$

Dies bedeutet, daß λ ein ausgesprochenes Maximum

$$\lambda_{max} = \frac{\pi}{2M} \cdot \frac{\varepsilon}{E} \qquad (2)$$

annimmt, wenn die Schwingungsdauer T gleich der Relaxationszeit τ wird. Trägt man λ als Funktion von lg T auf, so erhält man eine symmetrische Glockenkurve. Die experimentelle Untersuchung ergab für eine Reihe von Metallen und Glas die Existenz dieses Effektes und seine Darstellbarkeit durch die Funktion der Gl. (1). Die Größe der Konstanten ε und τ wurde nicht weiter analysiert.

Unabhängig von uns veröffentlichte Cl. Zener[2]) einige Zeit später eine Theorie über das gleiche Thema, wobei er sich aber von vornherein auf Wärmeleitung spezialisierte. Er konnte unsere experimentellen Ergebnisse ohne weiteres zur Bestätigung seiner Theorie benutzen[3]), so daß nunmehr die obigen Konstanten eine physikalische Bedeutung erhielten, und die von uns offen gelassene Frage, ob es sich bei unseren Versuchen

[1]) K. Bennewitz u. H. Rötger, Phys. ZS. **37** (1936), 578 (als Arbeit I zitiert).

[2]) Cl. Zener, Phys. Rev. **52** (1937), 230.

[3]) Cl. Zener, W. Otis u. R. Nuckolls, Phys. Rev. **53** (1938), 100.

um Wärmeleitung oder Diffusion handelte, beantwortet war.

Wir wollen zuerst zeigen, daß unser allgemeines theoretisches Ergebnis, nachträglich angewandt auf Wärmeleitung, zu denselben Formeln führt, wie sie Zener auf speziellem Wege erhielt. Dabei tritt nun die Besonderheit auf, daß die Größe r keine Stoffkonstante ist, sondern vom Durchmesser des schwingenden Stabes abhängt. Diese Aussage wird des weiteren experimentell geprüft und bestätigt. Diese neuen Versuche stützen die schon von Zener an dem früheren Material erkannte Richtigkeit der Erklärung aufs beste.

In unserem allgemeinen Ansatz scheint trotz dieser guten Bestätigung doch eine Beschränkung zu liegen insofern, als wir von den vektoriellen Eigenschaften des Gradienten nur einen engen Gebrauch machen. Diese Behandlungsweise wurde uns nahe gelegt, weil wir anschaulich von der Diffusionsdämpfung ausgegangen waren, bei der die Ausgleichsgebiete (Fehlstellen) sehr klein im Verhältnis zum ganzen Körper sind. Hierbei ist tatsächlich von Vektoren kaum etwas zu merken, so daß wir der Überzeugung sind, daß unser Ansatz jede Form von Diffusionsdämpfung erfüllt. Darüber hinaus sollte er auch für die intrakristallite Wärmedämpfung Gültigkeit besitzen, d. h. für Vorgänge, bei denen die Wärmeleitung an den Kristallitgrenzen halt macht. Anders liegt der Fall, wenn sich die Ausgleichsgebiete über endliche Teile des Körpers erstrecken, wie z. B. bei der gewöhnlichen Wärmedämpfung, die in einem Temperaturausgleich über den ganzen Querschnitt besteht. Hier wird die vektorielle Eigenschaft wesentlich. Es zeigt sich aber, daß wir in solchen Fällen trotzdem von unserem Ansatz Gebrauch machen können, daß also das Problem in drei unabhängige Teile, einen mechanisch-elastischen, einen thermodynamischen und einen diffusionsartigen zerfällt, die gesondert behandelt werden können, und zwar der erstere Teil in der von uns gegebenen Weise, der zweite und dritte nach bekannten Methoden der Thermodynamik und der Wärmeleitung. Man erhält dann aus dem ersten die allgemeine Frequenzabhängigkeit, aus dem zweiten die Größe, aus dem dritten die Frequenz der maximalen Dämpfung. Dabei wird freilich die Voraussetzung gemacht, daß das vektorielle Problem (z. B. der Wärmeleitung) zu einer Form führt, die unserer Gl. (3) (Arbeit I) entspricht, was im allgemeinen nur in erster Näherung der Fall ist. Vergleicht man jedoch die mit Hilfe dieser Zerlegung gewonnenen Resultate mit denen, die Zener aus einem einheitlichen Ansatz erhielt, so erweisen sie sich als identisch, einfach deswegen, weil auch ein exakter Ansatz praktisch immer nur näherungsweise lösbar ist. Damit scheint unser Verfahren für jedes derartige Problem, z. B. auch für die Wärmedämpfung bei Rotationsschwingungen, geeignet zu sein.

Wir geben nunmehr die Spezialisierung unserer Resultate für den Fall der Wärmedämpfung bei Biegeschwingungen.

a) Thermodynamischer Teil

In den Gl. (1) und (2) tritt neben dem gewöhnlichen Elastizitätsmodul E ein zusätzlicher ε auf, den wir als Differenz zwischen adiabatischem und isothermem Elastizitätsmodul deuten dürfen. Beweis: Für einen adiabatischen Vorgang folgt aus Gl. (9) der Arbeit I wegen $\gamma = 0$:

$$y_{\text{ad.}} = A + B\cos\omega_0\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{E}\right)t;$$

also

$$\Omega_{\text{ad.}} = \omega_0\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{E}\right), \tag{3}$$

während für einen isothermen Vorgang, d. h. $\gamma = \infty$ gilt:

$$y_{\text{iso.}} = B\cos\omega_0 t;$$

also

$$\Omega_{\text{iso.}} = \omega_0. \tag{4}$$

Gemäß der allgemeinen Frequenzgleichung folgt:

$$\frac{\Omega^2_{\text{ad.}}}{\Omega^2_{\text{iso.}}} = \frac{E_{\text{ad.}}}{F\,m} : \frac{E_{\text{iso.}}}{F\,m} = \frac{E_{\text{ad.}}}{E_{\text{iso.}}} = \left(1 + \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{E}\right)^2 \approx 1 + \frac{\varepsilon}{E}.$$

Da aber nach dem ganzen Ansatz ersichtlich E gleich $E_{\text{iso.}}$ ist, folgt schließlich

$$\varepsilon = E_{\text{ad.}} - E_{\text{iso.}}. \tag{5}$$

Die Definitionen der beiden E lauten:

$$E_{\text{iso.}} = E = -\,l_0\left(\frac{\partial\,\bar{p}}{\partial\,l}\right)_T \tag{6}$$

und

$$\left.\begin{aligned} E_{\text{ad.}} = E + \varepsilon &= -\,l_0\left(\frac{\partial\,\bar{p}}{\partial\,l}\right)_{\text{ad.}} \\ &= -\,l_0\left(\frac{\partial\,\bar{p}}{\partial\,T}\right)_{\text{ad.}}\left(\frac{\partial\,T}{\partial\,l}\right)_{\text{ad.}} \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wobei $d\,\bar{p}$ den einseitigen Druck bedeutet, der l_0 um $d\,l$ ändert. Nun gilt thermodynamisch:

$$\left(\frac{\partial\,T}{\partial\,l}\right)_{\text{ad.}} = -\,\frac{T}{C_l}\left(\frac{\partial\,\bar{p}}{\partial\,T}\right)_l \cdot q_0 \tag{8}$$

und

$$\left(\frac{\partial\,T}{\partial\,\bar{p}}\right)_{\text{ad.}} = +\,\frac{T}{C_{\bar{p}}}\left(\frac{\partial\,l}{\partial\,T}\right)_{\bar{p}} \cdot q_0. \tag{9}$$

Aus (6) bis (9) ergibt sich:

$$\frac{\varepsilon}{E} = \frac{C_{\bar{p}} - C_l}{C_l}. \tag{10}$$

Wegen

$$C_{\tilde{p}} - C_l = T\left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial T}\right)_l \cdot \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{\tilde{p}} \cdot q_0$$

$$= -T\left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial l}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{\tilde{p}}^2 \cdot q_0$$

wird mit (6):

$$\frac{\varepsilon}{E} = \frac{T E [\beta]^2 v}{C_p}, \qquad (11)$$

wobei $l_0 q_0$ das Volumen v darstellt und im Nenner $C_l = C_p$ (bei allseitigem Druck) gesetzt wurde, was schätzungsweise den belanglosen Fehler $\approx \frac{\varepsilon}{E}$ hervorruft. $[\beta]$ ist der lineare Ausdehnungskoeffizient. Führt man die spezifische Wärme c_p je Gramm ein, so wird $v = \frac{1}{s}$, und es folgt für $\lambda_{\max}$

$$\lambda_{\max} = \frac{\pi}{2M} \cdot \frac{\varepsilon}{E} = \frac{\pi}{2M} \cdot \frac{T E [\beta]^2}{c_p \cdot s} \qquad (12)$$

in Übereinstimmung mit Zener.

b) Ausgleichsteil

Für die Bestimmung der Relaxationszeit τ bzw. $\gamma = \frac{2\pi}{\tau}$ der Arbeit I, d. h. der Lage des Absorptionsmaximums im Frequenzspektrum können wir für den Fall eines Stabes mit quadratischem Querschnitt ohne weiteres die Gleichungen des F. Neumannschen Verfahrens zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit heranziehen. Hier wie dort liegt die Aufgabe vor, den zeitlichen T-Ausgleich in einer prismatischen Faser, in der ursprünglich ein lineares T-Gefälle besteht, zu ermitteln. Die Faser habe die Länge l (gleich Kante des Stabes in Richtung der Biegung) und besitze anfänglich an einem Ende die Temperatur T_1 und in der Mitte diejenige T_0. Für den zeitlichen Verlauf der Differenz $\Delta T = T_1 - T_0$ der sich selbst überlassenen Faser liefert die Theorie folgende Beziehung[4]):

$$\Delta T = A \cdot e^{-\frac{a^2 \pi^2}{l^2} t}, \qquad (13)$$

wobei a^2 die innere Temperaturleitfähigkeit bezeichnet, während die äußere unterdrückt wurde. Man erhält für die zeitliche T-Änderung der Faser unter konstanter Deformation y:

$$\left(\frac{\partial \Delta T}{\partial t}\right)_y = -A \frac{a^2 \pi^2}{l^2} e^{-\frac{a^2 \pi^2}{l^2} t} = -\frac{\pi^2 a^2}{l^2} \Delta T. \qquad (14)$$

[4]) Z. B. Cl. Schäfer, Einführung in die theoretische Physik.

Der Vergleich mit unserer Gl. (3) der Arbeit I:

$$\left(\frac{\partial \Delta T}{\partial t}\right)_y = -\gamma \Delta T^5) \qquad (15)$$

liefert:

$$\gamma = \frac{\pi^2 a^2}{l^2} = 9{,}87 \frac{a^2}{l^2} \qquad (16)$$

für quadratischen Querschnitt.

Um zu einem runden Querschnitt überzugehen, kann man in grober Näherung folgende eindimensionale Mittelung vornehmen. Wenn man voraussetzt, daß das Temperaturgefälle im ganzen Querschnitt homogen bleibt (was streng nicht der Fall ist), so hat man bei nunmehr variabler Sehne l zuerst:

$$\frac{\Delta T_l}{l} = \text{const} = \frac{\Delta T_d}{d},$$

wo d den Durchmesser des Rundstabes bedeutet. Setzt man dies in (14) ein und mittelt über alle $1/l$ innerhalb des Kreises, so folgt schließlich:

$$\gamma = \frac{\pi^3 a^2}{2 d^2} = 15{,}5 \frac{a^2}{d^2}. \qquad (17)$$

Wir können aber auch exakter vorgehen und das Problem als zweidimensionales behandeln. Die Ausgangsgleichung lautet dann:

$$\frac{1}{a^2} \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho} + \frac{1}{\varrho^2} \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \psi^2}, \qquad (18)$$

wo ϑ die relative Temperatur, bezogen auf die jeweilige mittlere Temperatur, bedeutet und ϱ und ψ Polarkoordinaten sind.

Wir machen den Ansatz

$$\vartheta = e^{-B^2 t} \cdot P(\varrho) \cdot \Psi(\psi). \qquad (19)$$

In (18) eingesetzt liefert dies:

$$-\frac{\Psi''}{\Psi} = \varrho^2 \frac{P''}{P} + \varrho \frac{P'}{P} + \varrho^2 \frac{B^2}{a^2} = \mu^2, \qquad (20)$$

wobei nach Trennung der Variabeln beide Terme gleich einer positiven Konstanten μ^2 gesetzt wurden.

Unter Berücksichtigung der Grenzbedingung $\frac{\partial \vartheta}{\partial \psi_{\psi=0}} = 0$ folgt für den ersten Teil von (20):

$$\Psi(\psi) = G \cos \mu \psi \quad (G \text{ ist eine Konstante}). \qquad (21)$$

Der zweite Teil von (20) geht mit den Abkürzungen:

$$\frac{B^2 P}{a^2} = \mp \Phi, \qquad (22)$$

und $\frac{B\varrho}{a} = \sigma$ über in:

$$\Phi''(\sigma) + \frac{1}{\sigma} \Phi'(\sigma) + \left(1 - \frac{\mu^2}{\sigma^2}\right) \Phi(\sigma) = 0. \qquad (23)$$

[5]) Das ΔT dieser Gleichung ist grundsätzlich der Abstand der Temperatur von ihrem Werte im Gleichgewicht, d. h. die „Störung".

Die Lösung lautet[6])

$$\Phi = J_\mu(\sigma) \quad \text{oder} \quad P = \frac{a^2}{B^2} \cdot J_\mu\left(\frac{B\varrho}{a}\right), \quad (24)$$

wo J_μ die Besselfunktion μ-Ordnung bedeutet. Also folgt aus (19), (21) und (24):

$$\vartheta = e^{-B^2 t} \cdot \frac{a^2}{B^2} \cdot J_\mu\left(\frac{B\varrho}{a}\right) \cdot G \cos \mu \psi . \quad (25)$$

Hierin sind noch μ und B zu bestimmen (G ist hier belanglos).

Mit der Grenzbedingung $\vartheta_{\left(\psi = \frac{\pi}{2}\right)} = 0$ folgt aus (25): $\mu = 1, 3, 5, \cdots$. Von diesen Werten kommt wegen der weiteren Bedingung

$$\vartheta_{\left(\psi < \frac{\pi}{2}\right)} = 0$$

nur der Wert $\mu = 1$ in Frage.

Die weitere Grenzbedingung $\dfrac{\partial \vartheta}{\partial \varrho_{(\varrho = r)}} = 0$ liefert nach (19): $P'(\varrho)_{\varrho = r} = 0$, oder nach (24)

$$\frac{a^2}{B^2} \cdot J'_1(x) \cdot \frac{B}{a} = 0, \quad (26)$$

wo $x = \dfrac{Br}{a}$.

Aus $J'_1(x) = -\dfrac{1}{x} J_1(x) + J_0(x) = 0$ ermittelt man aus den Zahlentafeln als erste Nullstelle $x = 1{,}84$ oder

$$B = 1{,}84 \frac{a}{r} = 3{,}68 \frac{a}{d}, \quad (27)$$

wo d den Durchmesser des Stabes bedeutet. Da nun ϑ nach Definition gleich ΔT zu setzen ist, folgt aus (25) ganz allgemein:

$$\left(\frac{\partial \Delta T}{\partial t}\right) = -B^2 \Delta T. \quad (28)$$

Ein Vergleich mit Gl. (15) liefert:

$$\gamma = B^2 = 13{,}6 \frac{a^2}{d^2} \quad (29)$$

für runden Querschnitt.

Auch dieses Resultat stimmt mit dem Zenerschen Ergebnis wieder vollkommen überein. Die Berücksichtigung weiterer Nullstellen führt zu einer belanglosen Korrektur, wie schon Zener zeigte. Die Begründung liegt darin, daß die lineare Störungsfunktion durch die Besselfunktion sehr gut approximiert wird. Dieser Umstand ist für unser Rechenverfahren wesentlich, da nämlich die Grundgleichung (15) voraussetzt, daß die Verteilung der Ausgleichsgröße (ϑ) bereits durch ein einziges Glied [die partikuläre Lösung Gl. (25)] hinreichend darstellbar ist. Anderenfalls wäre Gl. (15) durch die Wärmeleitungsgleichung zu ersetzen, wodurch jedoch unsere einfache Methode umgestoßen wird. In solchen Fällen ist dann auch keine reine Glockenkurve zu erwarten, und das Dekrement wird amplitudenabhängig.

[6]) E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln.

Experimentelles

Die Prüfung der Theorie umfaßt einmal die Absolutwerte der Größen τ und ε/E, weiter die Abhängigkeit des ersteren vom Durchmesser. Als Werkstoff diente Neusilber, das in Drahtform vom Durchmesser 0,1092, 0,1519 und 0,0505 cm verwandt wurde. Dieses wurde gewählt, weil die Amplitudenabhängigkeit praktisch null ist, und, wie aus Rekristallisationsversuchen geschlossen wurde, die nichtthermische Dämpfung in diesem Frequenzgebiet (0,5 bis 800 Hz) klein sein muß. Zur Messung des Dekrements dienten dieselben Methoden wie in Arbeit I; für niedere Frequenzen die Halbwertszeit bei freier Abklingung, für höhere die Resonanzbreite bei erzwungener Schwingung. Die Hauptschwierigkeit bildete auch hier wieder die Luftkorrektion. Diese wurde bei niederer Frequenz (Horizontalpendel mit Endgewicht) rechnerisch angebracht. Die in Arbeit I benutzte Formel wurde einer genauen Prüfung an Metallen mit sehr geringer Eigendämpfung unterworfen, wobei sich durch Variation der Bedingungen die einzelnen Effekte trennen ließen. Sie erwies sich insofern als falsch, als die Abhängigkeit von der Schwingungsdauer nicht proportional T, sondern $\sqrt{T}$ verläuft. Dies ändert unsere Kurven der Arbeit I im wesentlichen Gebiet oberhalb $\nu = 1$ praktisch nicht; für $\nu = 0{,}5$ ist für alle Kurven etwa $0{,}3 \cdot 10^{-3}$ zu addieren.

Bei dem frei eingespannten Stab ohne Endgewicht, bei dem der Einfluß der Luft viel stärker ist, wurde das Dekrement im Vakuum gemessen, was im vorhergehenden Fall wegen der Aufhängung technisch nicht gut möglich war. Wie groß der Lufteinfluß besonders bei dünnen Drähten ist, zeigt Abb. 1, in der die Differenz zwischen Luft- und Vakuumdekrement als Funktion von $\sqrt{T}$ aufgetragen ist. Eine rechnerische Korrektur wäre hier, da jede brauchbare Theorie für dieses Frequenzgebiet fehlt, unmöglich.

In Abb. 2 sind die sämtlichen korrigierten Werte für die drei Durchmesser der Neusilberstäbe eingetragen.

Die Frequenz ν_0 bzw. die Schwingungsdauer τ, bei der die Wärmedämpfung ein Maximum besitzt, hängt mit der Temperaturleitfähigkeit [a^2] und dem Stabdurchmesser d nach Gl. (29) so zusammen:

$$\nu_0 = \frac{1}{\tau} = \frac{\gamma}{2\pi} = 2{,}156 \cdot \frac{a^2}{d^2}.$$

Setzt man die Größe $[a^2]$ bei allen Stäben als gleich voraus, so müßte $r_0 d^2$ für die beobachteten Maximalfrequenzen: 5,7; 9,7; und 77,0 eine Konstante sein. Wir finden: 0,226; 0,224 und 0,197. Die Abweichung von der Konstanz ist größer, als aus der Meßgenauigkeit zu schließen

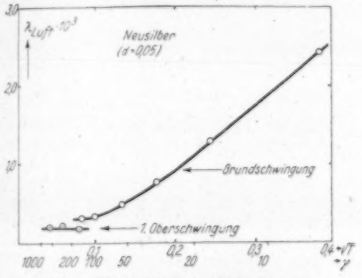


Abb. 1. Abhängigkeit des Luftdekrements von der Frequenz $(\sqrt{T})$

war; es lag nahe, den Grund hierfür im Nichtzutreffen der Voraussetzung zu suchen. Um die immerhin nicht einfache Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit zu umgehen, maßen wir die elektrische Leitfähigkeit $\sigma_{el.}$ in der Annahme,

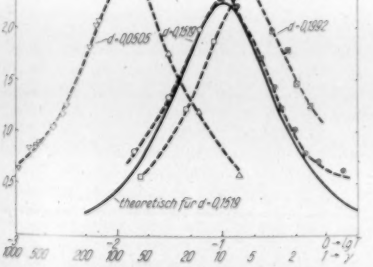


Abb. 2. Korrigiertes Werkstoffdekrement (Neusilber) bei verschiedener Stabdicke
Zeichen mit Kreuz: Pendel mit Endgewicht
Zeichen ohne Kreuz: Stab ohne Endgewicht
Liegendes Dreieck: Freie Abklingung
Stehendes Dreieck: Resonanz

daß die Lorenzsche Zahl L für alle Drähte denselben Wert habe. Wir erhielten für $\sigma_{el.}$: 4,205; 4,23 und 3,79 ($\cdot 10^4$). Die noch eingehenden Größen: Dichte s und spezifische Wärme c sind für alle Drähte dieselben, ersteres aus direkter Bestimmung heraus, letzteres wegen der bekannten Unempfindlichkeit der c gegenüber der Verformung und einer geringen Änderung der Zusammensetzung. Danach sollte nunmehr der Ausdruck $r_0 d^2/\sigma_{el.}$ eine Konstante sein. Wir finden: 53,7; 53,0 und 52,0 (10^{-7}), also durchaus befriedigend. Damit ist der theoretische Einfluß des Durchmessers experimentell bestätigt.

Um den Absolutwert von τ zu kontrollieren, müßte die Lorenzsche Zahl für unser Neusilber bekannt sein, was nicht der Fall ist. Aus dem Schrifttum kann man schließen, daß sie zwischen 2,6 und 3,2 liegt; nach unserer Theorie sollte sie sein:

$$L = \frac{\sigma_w}{\sigma_{el.} \cdot T} = \frac{a^2 \cdot s \cdot c}{\sigma_{el.} \cdot T} = \frac{r_0 d^2 \cdot s \cdot c}{\sigma_{el.} \cdot T \cdot 2{,}156} \quad ^{2})$$

mit

$$T = 295;\ s = 8{,}685 \pm 0{,}01;\ c = 0{,}398\ \mathrm{W}$$

und

$$\frac{r_0 d^2}{\sigma_{el.}} = 52{,}9 \cdot 10^{-7}$$

wird $L = 2{,}87 \cdot 10^{-8}$, also wie erwartet. Es ist hiernach durchaus denkbar, daß eine Bestimmung der Lorenzschen Zahl auf diesem Wege mit den üblichen Methoden wetteifern kann, insbesondere schon deshalb, weil das hier auftretende Temperaturgefälle unvergleichlich viel kleiner ist als bei den anderen Methoden.

Der Maximalwert der Temperaturdämpfung ist nach Gl. (12) gegeben durch

$$\lambda_{max} = \frac{\pi}{2M} \cdot \frac{T E [\beta]^2}{s c_p}.$$

Da die im Schrifttum angegebenen Werte für $[\beta]$ s und E stark voneinander abweichen, wurden diese Größen von uns direkt bestimmt. Ein 87,2 cm langer Stab ($d = 0{,}1519$) des gleichen Werkstoffs wie zur Aufnahme in Abb. 2 wurde in ein mit Wasserdampf umspültes Rohr gebracht und seine Ausdehnung gegenüber Zimmertemperatur im Mikroskop (Vergrößerung 1:23) beobachtet. Fehlergrenze etwa 1 v. H. Wir erhielten: $[\beta] = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$ (Schrifttum: $1{,}8 \cdot 10^{-5}$). Die Bestimmung des spezifischen Gewichts geschah durch Wägung und ergab für alle drei Stäbe innerhalb 2 v. T.: $s = 8{,}685$. Der Elastizitätsmodul E wurde nach der Formel für die Frequenz eines einseitig eingeklemmten Stabes berechnet aus:

$$E = \frac{64\,\pi^2 l^4 s \nu^2}{1{,}875^4 \cdot d^2}.$$

Die Frequenz konnte auf einige v. T. genau stroboskopisch bestimmt werden. Da jedoch die

[2]) An dieser Stelle bedeutet T die abs. Temperatur.

Länge mit der vierten Potenz eingeht, ist ein Gesamtfehler in der Bestimmung des E von 1 bis 2 v. H. nicht ausgeschlossen. Innerhalb dieser Fehlergrenzen ergab sich im Mittel

$E = 1{,}26 \cdot 10^{12}$ (einzeln 1,26; 1,27 und 1,24).

In Abb. 2 ist die für den mittleren Stab ($d = 0{,}1519$) auf Grund der Theorie und unter ausschließlicher Benutzung dieser unabhängigen Daten berechnete λ-Kurve eingetragen, die mit der experimentell gefundenen überraschend gut übereinstimmt. Daß für große Schwingungsdauern die experimentelle Kurve höher verläuft, dürfte auf den Beginn einer Diffusionsdämpfung hinweisen. Im übrigen Gebiet wird also die Dämpfung praktisch allein vom Wärmeeffekt hervorgerufen. Die Unterschiede in der Höhe der drei Kurven können ohne weiteres durch geringe Unterschiede im Ausdehnungskoeffizienten erklärt werden.

Eine weitere Prüfung der Formel für das Wärmemaximum wurde an dem in Arbeit I untersuchten Aluminium vorgenommen. Dieser Werkstoff war nicht getempert und lieferte $\lambda_{max} = 3{,}8 \cdot 10^{-3}$, während die Theorie $3{,}19 \cdot 10^{-3}$ verlangte. Nach Temperung des Stabes ging λ_{max} auf $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ zurück, woraus geschlossen werden muß, daß zuvor sich noch eine Diffusionsdämpfung von $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ überlagerte. Dieses Beispiel ist besonders überzeugend.

Zusammenfassung.

1. Das Problem der Wärmedämpfung von Biegeschwingungen läßt sich allgemein in drei unabhängige Teile zerlegen, von denen das erstere (als mechanisches Problem) die Form der Dispersionskurve des Dekrements, das zweite (als thermodynamisches Problem) die Größe des maximalen Dekrements, das dritte (als Diffusionsproblem) die Frequenz desselben bestimmt.

2. Die experimentelle Prüfung an Neusilber bestätigt alle diese theoretischen Resultate, einschließlich der Abhängigkeit des Dekrements von der Form (Stabdicke).

(Eingegangen am 8. Oktober 1938)

Aussprache

F. Krüger, Greifswald: Ich möchte fragen, wie es nach dieser Theorie mit den Temperaturkoeffizienten der Erscheinung steht. Bei der inneren Reibung ist der Temperaturkoeffizient bekanntlich sehr groß. Das bezieht sich dann wohl nicht auf die Wärmediffusion, sondern auf die molekulare?

K. Bennewitz, Jena: Jawohl.

Neuere Versuche zur Struktur, Relaxation und Dispersion in Flüssigkeiten

Von J. Malsch, Köln

(Mitteilung aus der Abteilung für angewandte Physik der Universität Köln)

Mit 5 Abbildungen im Text

Inhalt. Neue Messungen der Dielektrizitätskonstante in hohen Feldern und der Absorption kurzer elektrischer Wellen an reinen Dipolflüssigkeiten. Mischungen und Lösungen werden im Zusammenhang mit der Strukturtheorie der Flüssigkeiten besprochen.

Die Entwicklung, die in neuester Zeit zu vielseitigen Studien der Relaxationserscheinungen in Flüssigkeiten geführt hat, ist, um eine möglichst übersichtliche und knappe Darstellung zu erreichen, im Schema der Abb. 1 veranschaulicht: bereits die frühesten DK.-Messungen[1]) führten zu verschiedenen elektronentheoretisch begründeten Theorien der flüssigen Dielektrika. Insbesondere die Dispersions- und Absorptionserscheinungen und die Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation führten zur Dipoltheorie von P. Debye, die bald alle anderen durch ihre überzeugenden und anschaulichen Grundlagen verdrängte. Speziell der Debyeschen Theorie ist es auch zu verdanken, daß nun neben den Messungen der statischen Dielektrizitätskonstanten bei niederen Feldern solche in starken Feldern einsetzten, zunächst um zu prüfen, ob die hier zu erwartende dielektrische Sättigungserscheinung, die sich als Abnahme der DK. bei hohen Feldern proportional dem Quadrate der Feldstärke zeigt, mit den Berechnungen der Dipoltheorie übereinstimmt. Die Übereinstimmung wurde von Herweg am Äthyläther nachgewiesen, einem Stoff, der als assoziationsfrei bekannt war, und dabei infolge seiner sehr geringen Leitfähigkeit der Messung bei hohen Feldern mit der Schwebungsmethode zugänglich ist. Gleichzeitig setzte eine Reihe von Messungen der Molekularpolarisation und ihrer Eigenschaften ein, die mehr und mehr auf die speziellen Bedingungen der Dipoltheorie eingestellt wurden, wie z. B. die zahlreichen Messungen an verdünnten Lösungen zur Berechnung von Dipolmomenten zeigen.

Immer deutlicher stellte sich aber heraus, daß bei den besonders ausgeprägten Dipolstoffen, wie z. B. Wasser und den Alkoholen der Einfluß der Wechselwirkung benachbarter Dipole hier so stark ist, daß die Eigenschaften der Einzeldipole vollständig überdeckt werden. Diese Wechselwirkungskräfte mußten sich nun besonders gut erfassen lassen, wenn es gelang, die Messung der dielektrischen Sättigung auf diese hochassoziierten Stoffe auszudehnen, d. h. wenn man auf die Dipole von außen her Kräfte möglichst derselben Größenordnung wie die Wechsel-

[1]) DK. bedeutet immer Dielektrizitätskonstante.

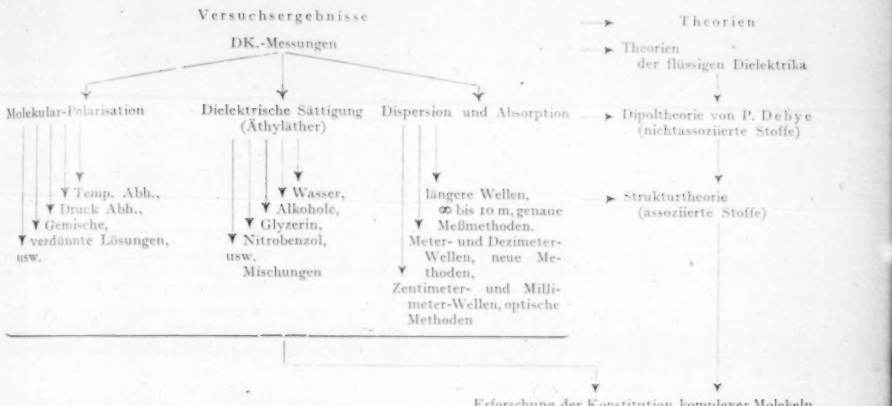


Abb. 1. Darstellung der Entwicklung unserer Kenntnisse der flüssigen Dielektrika durch elektrische Messungen

wirkungskräfte wirken lassen konnte. In der Tat zeigten entsprechende Versuche, daß der Einfluß der inneren Felder hier sehr stark ist. Dies veranlaßte mich, bereits 1932 eine allgemeine Diskussion der Assoziationserscheinungen lediglich auf Grund dieser inneren Felder aufzustellen, die zu einer Strukturauffassung führte ähnlich der, die Stewart ungefähr gleichzeitig aus Röntgenuntersuchungen unabhängig davon entwickelte. Es ergab sich, daß die inneren Felder mit der vierten Potenz in die Sättigung eingingen, und außerdem zeigte sich Übereinstimmung der aus der Sättigung errechneten inneren Felder mit denen aus der Molekularpolarisation.

Es lag daher nahe, die inneren Felder auch zur Betrachtung von Dispersion und Absorption heranzuziehen. Dabei ergab sich, daß infolge von Assoziation eine Verschiebung des ganzen Dispersionsgebietes nach den kürzeren Wellen zu erwarten war. Im Anschluß an diese Ausführungen von 1932 folgte also die Notwendigkeit, Dispersions- und Absorptionsmessungen zur Prüfung der Theorie fortzuführen und Hand in Hand damit die für die Berechnung der inneren Felder notwendigen Sättigungsmessungen vorzunehmen.

Bevor ich auf die Dispersionsmessungen eingehe, möchte ich kurz einige Sättigungsmessungen erwähnen, die Hänsel damals auf meine Veranlassung an Nitrobenzol als an einem sehr stark assoziierten und an Butylalkohol als einem sehr schwach assoziierten Stoff ausgeführt hat, wenn auch diese Messungen nur über die Strukturvorstellungen indirekt auf das eigentliche Thema Bezug haben. Wegen der Schwierigkeit der Absolutbestimmung der Effekte sollte Hänsel die Temperaturabhängigkeit feststellen. Diese wird in der Hauptsache von zwei Faktoren bestimmt, deren einer [zweiter Klammerausdruck der unten abgegebenen Formeln (1) und (2)], der allein nach der alten Dipoltheorie maßgebend wäre, mit der Temperatur stark abnimmt, während der zweite (dritter Klammerausdruck), der auf Assoziation zurückzuführen ist, mit der Temperatur je nach der Stärke der Assoziation wächst. Dies kommt sowohl in meiner alten Formel (2), als auch in der später von Debye angegebenen Formel für sehr starke Assoziation zum Ausdruck. Man erhält für das Verhältnis der DK.-Änderungen mit der elektrischen Feldstärke für die beiden im absoluten Maß gemessenen Temperaturen T und T_0 nach Malsch[2])

$$\frac{\Delta\varepsilon_T}{\Delta\varepsilon_{T_0}} = \left(\frac{\varepsilon+2}{\varepsilon}\,\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0+2}\,\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)\left(\frac{T_0}{T}\,\frac{\varepsilon+2}{\varepsilon_0+2}\right)^3 \cdot \left(\frac{1+\nu\dfrac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}}{1+\nu_0\dfrac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon_0+2}}\right)^4, \tag{1}$$

wobei der Faktor ν ein Maß für die Stärke der inneren Felder ist, der mit der Temperatur dem Betrage nach abnimmt, und in dem den Messungen entsprechenden Temperaturintervall etwa die Werte annimmt:

für Nitrobenzol: $\nu_0 \approx -0{,}80$; $\nu \approx -0{,}76$,
für n-Butylalkohol: $\nu_0 \approx -0{,}1$; $\nu \approx = 0$.

[2]) J. Malsch, Phys. ZS. **33** (1932), 383.

Nach Debye[3]) gilt für sehr große Assoziation, mit $y = \frac{E}{kT} \gg 1$:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\Delta\varepsilon_T}{\Delta\varepsilon_{T_0}} &= \left(\frac{\varepsilon+2}{\varepsilon}\,\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0+2}\,\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)\left(\frac{T_0}{T}\,\frac{\varepsilon+2}{\varepsilon_0+2}\right)^3\left(\frac{y_0}{y}\right)^4 \\ &= \left(\frac{\varepsilon+2}{\varepsilon}\,\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0+2}\,\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)\left(\frac{T_0}{T}\,\frac{\varepsilon+2}{\varepsilon_0+2}\right)^3\left(\frac{T}{T_0}\right)^4 \\ &= \frac{\varepsilon_0\,\varrho}{\varepsilon\,\varrho_0}\left(\frac{\varepsilon+2}{\varepsilon_0+2}\right)^4\cdot\frac{T}{T_0}, \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

wenn E die nach Debye auftretende potentielle Verdrehungsenergie, ε die DK. und ϱ die Dichte bedeutet.

In den Darstellungen von Abb. 2 und 3 ist nun für die Messungen bei 20° C (T_0) die den gemessenen

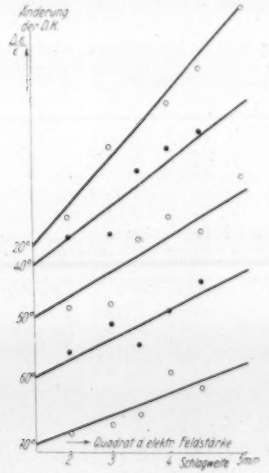


Abb. 2. n-Butylalkohol. Abhängigkeit der DK. von der elektrischen Feldstärke für verschiedene Temperaturen (gemessen von H. Hänsel)

Punkten entsprechenden Mittelwertsgerade gezeichnet. Die zu den höheren Temperaturen gehörenden Geraden ergeben sich dann nur durch Berechnung der Faktoren nach meiner alten Formel (1) unabhängig von den Messungen. Eine Berechnung nach der angegebenen Debyeschen Formel (2) ist nicht möglich, da selbst bei Nitrobenzol der Grenzfall $y \gg 1$ nicht realisiert ist. Wenn auch die Messungen keine allzu genaue Prüfung gestatten, so zeigen sie doch, daß sie mit der alten einfachen Dipoltheorie nicht zu vereinbaren sind, während sie sich

[3]) P. Debye, Phys. ZS. **36** (1935), 193.

dagegen zwanglos durch die Strukturtheorie erklären lassen[4]). Es wäre sehr erwünscht, wenn derartige Sättigungsmessungen, die die Grundlage zur Berechnung der inneren Felder geben können, auch von anderer Seite angestellt würden, da sie infolge der hier auftretenden Schwierigkeiten eben noch sehr ungenau sind.

Die Messungen der Absorption und Dispersion haben sich nach drei Richtungen hin entwickelt (vgl. Abb. 1). Wir unterscheiden zwischen einem Gebiet der längeren Wellen, bei dem uns besonders für die Messung der Absorption heute genaue Meßmethoden zur Verfügung stehen, während Dispersionsmessungen wegen der geringen Effekte hier im allgemeinen schwierig sind, dem Gebiet der Meter- und Dezimeterwellen, in dem genaues, insbesondere absolutes Messen noch recht schwierig ist und dem Gebiet der Zentimeter- und Millimeter-

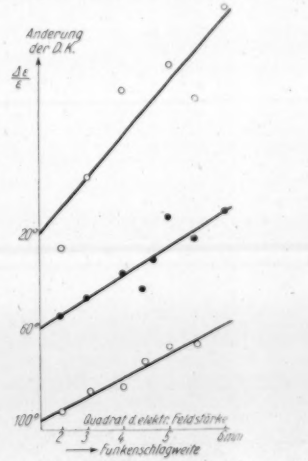


Abb. 3. Nitrobenzol. Abhängigkeit der DK. von der elektrischen Feldstärke für verschiedene Temperaturen (gemessen von H. Hänsel)

wellen, für das uns verhältnismäßig einfachere optische Methoden zur Verfügung stehen, für das aber andererseits erst die Pionierarbeit der Erzeugung solcher ungedämpfter Wellen mit hinreichender Energie geleistet werden mußte[5]). Wenn

[4]) Ein Hinweis auf diese Versuche und ihre Ergebnisse findet sich bereits bei J. Malsch, Phys. ZS. **33** (1932), 387, Anm. 2. Abweichende Meßergebnisse am Nitrobenzol (Resonanzmethode) liegen vor von A. u. P. Piekara, C. R. **203** (1936), 852 u. 1058. Vergleich mit unseren Messungen soll nach Erscheinen der ausführlichen Arbeit der Verfasser erfolgen.

[5]) Arbeiten von A. Esau und Mitarbeitern.

auch die soweit entwickelte „statische" Strukturtheorie, die sich, auf der Debyeschen Dipoltheorie aufbauend, parallel mit den Messungen weiter entwickelt hat, sehr gut die statischen Verhältnisse wiedergibt und auch grundsätzlich die beobachtete Verschiebung des Dispersionsgebiets erklärt, so muß sie doch als unbefriedigend bezeichnet werden, denn ein Vergleich mit den Beobachtungen zeigt, daß die beobachtete Verschiebung nach den kürzeren Wellen hin in vielen Fällen größer ist, als eine Überschlagsberechnung nach der Strukturtheorie ergibt. Vor allem aber können wir aus den neueren genaueren Messungen heute schon erkennen, daß sich die gemessenen Dispersions- und Absorptionswerte, die sich ja aus der einen Formel für die komplexe DK. ableiten lassen müssen, nicht genau den in ihrem Verlauf als Funktion der Frequenz gleichen Formeln der einfachen Dipoltheorie oder der Strukturtheorie in ihrer jetzigen Form entsprechen. Diese Schwierigkeiten werden behoben, wenn man neben der Relaxationszeit für den Dipol eine solche für seine umgebende Struktur annimmt[6]), die man versuchsweise rechnerisch einführen kann, indem man den die inneren Felder charakterisierenden Wert r komplex ansetzt, etwa in der Form: $r = \frac{r_0}{1 + i\omega\tau'}$. Hierbei würde dann τ' kennzeichnend für das Nachhinken der Struktur sein, und $\tau_0 + \tau'$ würde die Zeit bedeuten, nach der sich etwa bei plötzlichem Einschalten eines Feldes der Endzustand eingestellt hat, wenn mit τ_0 die Relaxationszeit des Einzeldipols im Sinne der alten Dipoltheorie bezeichnet wird. Führt man diesen Wert in den allgemeinen komplexen Ausdruck für $\frac{\varepsilon^* - 1}{\varepsilon^* + 2}$ ein[7]) (ε^* bedeutet hier die komplexe DK., der Einfachheit halber ist hier mit ε immer die statische DK. bezeichnet), so ergeben sich nun Formeln, die sich in ihrer Form von den bisherigen unterscheiden, die aber recht unübersichtlich sind. Für lange Wellen erhält man für den Imaginärteil der DK. bei der Annahme einheitlicher Stoffe die Entwicklung:

$$\left.\begin{aligned}\varepsilon'' = \omega\cdot\tau_0 \left(\frac{\varepsilon+2}{n^2+2}\right)(\varepsilon - n^2)\\ \cdot\left\{\left(1 + r_0\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)\left(1 - r_0\frac{n^2-1}{3}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon-n^2}\right)\right.\\ \left. + \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\,\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon-n^2}\,\frac{n^2+2}{3}\cdot r_0\frac{\tau'}{\tau_0}\right\}\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

und für die Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma = \frac{\varepsilon''}{60\,\lambda}$ (λ = Wellenlänge, y = Sprungwellenlänge):

$$\left.\begin{aligned}\sigma = \frac{(\varepsilon - n^2)\,y}{60\,\lambda^2}\\ \cdot\left\{\left(1 + r_0\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)\left(1 - r_0\frac{n^2-1}{3}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon-n^2}\right)\right.\\ \left. + \frac{(\varepsilon-1)^2(n^2+2)}{(\varepsilon+2)(\varepsilon-n^2)}\,\frac{r_0}{3}\,\frac{\tau'}{\tau_0}\right\}.\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Es wird also wiederum σ dem Quadrat der Frequenz proportional. Der Proportionalitätsfaktor wird aber, dem zweiten Summanden der geschweiften Klammer entsprechend, kleiner als nach der statischen Strukturtheorie (r_0 ist negativ!) in Übereinstimmung mit den Messungen. Der erste Summand der geschweiften Klammer entspricht der Verkleinerung, die durch die Wechselwirkungskräfte (Struktur) an sich verursacht wird, entsprechend der Verschiebung des gesamten Dispersionsgebietes nach den kürzeren Wellen. Aus dem beobachteten Wert des Anfangsanstiegs mit $1/\lambda^2$ bei sehr langen Wellen würde sich demnach τ' berechnen lassen, wenn τ_0 bekannt ist. Mit dem so ermittelten τ' ließe sich dann eine Prüfung der allgemeinen Dispersions- und Absorptionsformel in ihrem Gesamtverlauf durchführen. Bisher liegen aber nicht genügend Messungen über so weite Frequenzbereiche vor, daß eine strenge Prüfung möglich ist. Die Relaxationszeit der Struktur wird stark von der inneren Reibung und der Dichte abhängen. Deshalb werden die Abweichungen von den einfachen Formeln für Wasser z. B. erst im kürzesten Wellenbereich eintreten, die sich noch im Ultraroten, wo ja tatsächlich große Abweichungen beobachtet worden sind, bemerkbar machen können[8]), für die Alkohole könnten auf diese Weise vielleicht die von Keutner und Potapenko[9]) im mittleren Wellenlängenbereich beobachteten Abweichungen ihre Erklärung finden. Für Glyzerin sind bereits im Gebiet der längeren Wellen derartige Abweichungen auch bei reinen Stoffen öfters beobachtet worden[10]).

Ohne Berücksichtigung der Struktur ($r_0 = 0$) würde die Formel für ε'' nach der einfachen Dipoltheorie lauten:

$$\varepsilon'' = \omega\,\tau_0\,\frac{\varepsilon+2}{n^2+2}(\varepsilon - n^2). \quad (5)$$

In der neuen Formel (3) tritt also an Stelle von τ_0 der Ausdruck:

$$\left.\begin{aligned}\tau = \left(1 + r_0\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)\left(1 - r_0\frac{n^2-1}{3}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon-n^2}\right)\cdot\tau_0\\ - \frac{(\varepsilon-1)^2(n^2+2)}{3(\varepsilon+2)(\varepsilon-n^2)}\cdot(-r_0)\cdot\tau'.\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

[6]) Allgemeines hierzu: J. Malsch, ZS. f. techn. Phys. **17** (1936), 424; Ann. d. Phys. (5) **29** (1937), 59.

[7]) Z. B. in die Formel des Verfassers, Phys. ZS. **33** (1932), 384.

[8]) G. Hettner, Phys. ZS. **38** (1937), 771.

[9]) E. Keutner u. G. Potapenko. Phys. ZS. **38** (1937), 635.

[10]) Schrifttum vgl. z. B. F. H. Müller, Ergeb. d. exakt. Nat.-Wiss. **17** (1938), 225.

Dies entspricht aber genau den Beobachtungen von W. Hackel[11]), der empirisch die Formel:

$$\tau = a\,\tau_0 - b$$

aufgestellt hat. Für Äthylalkohol findet Hackel beispielsweise:

$$\tau = 0{,}78\,\tau_0 - 0{,}32 \cdot 10^{-11}\,.$$

Setzt man für Äthylalkohol etwa $\tau_0 = 0{,}37$, $n^2 = 1{,}9$ und $\varepsilon = 26$, entsprechend den früher von mir benutzten angenäherten Zahlen[12]), so findet man

$$\tau = 0{,}75\,\tau_0 - 0{,}45\,\tau'\,.$$

Daraus würde sich im Zusammenhang mit der Hackelschen Formel ein τ' ergeben zu: $\tau' = 0{,}7 \cdot 10^{-11}$ s, ein Wert, der seiner Größe nach gut zu den hier entwickelten Vorstellungen paßt[13]).

Wenn auch das Hauptziel unserer Untersuchungen sein muß, im kürzesten und mittleren Wellenlängengebiet exakte Messungen an reinen Stoffen zu erzielen, so bietet andererseits der in letzter Zeit oft beschrittene Weg, die Relaxationszeit durch Zusatz von Stoffen mit starker innerer Reibung in das Gebiet der gut zugänglichen langen Wellen zu verlagern, heute schon sehr vielseitige Ergebnisse[14]). Das insbesondere von der Schule von M. Wien diskutierte Auftreten mehrerer Sprungwellenlängen z. B. ist gut mit der Anschauung zweier Relaxationszeiten vereinbar. So weist auch Linhart auf Grund zahlreicher Beobachtungen auf die Möglichkeit hin, die von ihm beobachteten Dispersionseffekte an komplizierten Stoffen durch die Strukturtheorie erklären zu können[15]). Ich möchte hier nur zwei Messungen als besonders charakteristisch für die verschiedenen beobachteten Erscheinungen einander gegenüberstellen. In Abb. 4a und 4b sind Messungen von J. Heffels am Cetylpyridiniumchlorid in Glyzerin bei 10 v. H. Wasserzusatz dargestellt. Messungen im Gebiet von 10 bis 20 m ergaben zwar Geradlinigkeit des Leitfähigkeitsanstieges mit dem Quadrat der Wellenlänge (Abb. 4a); da aber die verlängerte Gerade nicht durch den Nullpunkt ging, wurden weitere Messungen bis zu 100 m Wellenlänge angeschlossen (Abb. 4b). Es ergibt sich ein zweites Sprunggebiet bei etwa 60 m Wellenlänge. Wir erhalten also für die Wirkung des Cetylpyridiniumchlorids (daneben tritt noch die Wirkung der Glyzerin-Wasser-Mischung auf, vgl. Abb. 4a) das von den Wienschen Messungen her bekannte Bild zweier Sprungwellenlängen, das schematisch in Abb. 4c dargestellt wird. Diesen

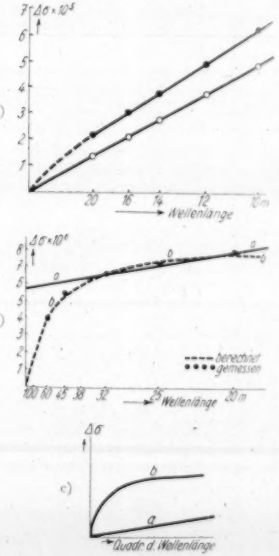


Abb. 4.

a) Cetylpyridiniumchlorid in Glyzerin + 10 v. H. Wasser: • • • Glyzerin + 10 v. H. Wasser: — o — o — (gemessen von J. Heffels)

b) Cetylpyridiniumchlorid in Glyzerin + 10 v. H. Wasser im Bereich langer Wellen (reiner Effekt) (gemessen von J. Heffels)

c) Schematische Darstellung der in a) und b) gemessenen Effekte (2 Sprungstellen)

Messungen sind in Abb. 5a solche von Herrn Schmale an denselben Stoffen in Zuckerlösungen gegenübergestellt. An der Lage der Meßpunkte sieht man den ganz anderen Charakter: über eine Gerade legt sich eine Kurve, die bei etwa 40 m Wellenlänge ein ausgesprochenes Maximum hat. Der Typ dieser Erscheinung ist schematisch in Abb. 5b gezeichnet; es könnte sich hier um eine sehr stark gedämpfte „Resonanzerscheinung" handeln, die wohl auf Vorgänge innerhalb der sehr großen Mizellen, wie sie das Cetylpyridiniumchlorid bilden kann, hinweist. Daß

[11]) W. Hackel, Phys. ZS. **38** (1937), 199.
[12]) J. Malsch, a. a. O. (1932).
[13]) Das Zahlenbeispiel wurde infolge der Aussprachebemerkung von Herrn Falkenhagen mit in die Arbeit aufgenommen. Die Einführung des oben ermittelten Wertes für Äthylalkohol in die allgemeinen Dispersions- und Absorptionsformeln bewirkt nur geringe Änderungen, auch die beobachteten Abweichungen sind gering. Eine gute Prüfung der Formeln ist zur Zeit noch nicht möglich, selbst die von Hackel angegebenen Zahlen scheinen, da sie genaue Kenntnis von τ_0 voraussetzen, reichlich unsicher (Molekelhalbmesserbestimmung!). Außerdem darf die Hackelsche Formel nur innerhalb begrenzter Temperaturintervalle als gültig angenommen werden.
[14]) Vgl. F. H. Müller, a. a. O.
[15]) H. Linhart, ZS. f. phys. Chem. (B) **38** (1937), 23.

gerade beim Cetylpyridiniumchlorid lockere Bindungen geladener Teilchen innerhalb einer Mizelle auftreten, ist schon früher durch Versuche in sehr starken Feldern nachgewiesen worden[16]). Eine eingehende Darstellung der Verschiedenheit beider Erscheinungen wird an anderer Stelle an der Hand zahlreicher Messungen gegeben werden. Diese Messungen führen zu dem in Abb. 1 abschließend angedeuteten Weg der Erforschung der Konstitution

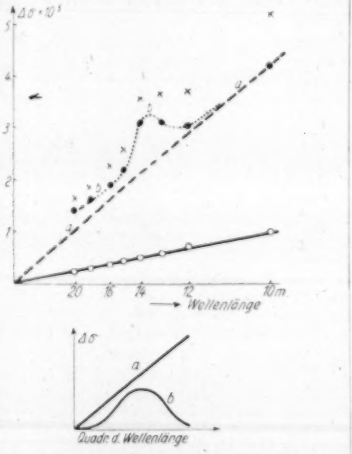


Abb. 5

a) Cetylpyridiniumchlorid in wäßriger Zuckerlösung (30 v. H. Zucker) gemessen von K. Schmale
× × × direkt beobachtete Werte,
• • • reiner Effekt des Cetylpyridiniumchlorids,
o–o–o beobachtete Werte an der reinen Zuckerlösung

b) Schematische Darstellung der in a) beobachteten Effekte (Überlagerung eines spezifischen, für eine bestimmte Wellenlänge maximalen Effekts)

komplexer Molekeln und Ionen in Flüssigkeiten mit rein elektrophysikalischen Methoden, und stellen die Verbindung zu praktisch interessierenden Fragen, wie z. B. denen der Kurzwellentherapie, her.

Zusammenfassung

Zunächst wird gezeigt, daß Messungen der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Sättigung nicht mit der einfachen, wohl aber mit der durch die Annahme einer Flüssigkeitsstruktur erweiterten Dipoltheorie zu erklären sind; ferner wird mit der Annahme einer Relaxationszeit der Struktur eine Erklärungsmöglichkeit der Hackelschen Formel gegeben, und schließlich wird an der Hand neuer Versuche mit komplexen Molekeln auf die verschiedenen, im Gebiet kurzer Wellen auftretenden Erscheinungen hingewiesen, die Beiträge zur Erforschung der Struktur der Flüssigkeiten liefern können.

(Eingegangen am 5. Oktober 1938)

Aussprache

H. Falkenhagen, Dresden: Haben Sie Ihre lineare Beziehung zwischen τ und τ' zahlenmäßig mit der von Hackel aufgestellten verglichen?

J. Malsch, Köln: Eine zuverlässige Prüfung ist an der Hand der zur Zeit vorliegenden Zahlenangaben noch nicht möglich (vgl. hierzu Anm. 13).

[16]) J. Malsch u. G. S. Hartley, ZS. f. phys. Chem. (A) **170** (1934), 321; H. Diekmann, Ann. d. Phys. (5) **32** (1938), 378.

Einfluß der Molekelstruktur auf die dielektrische Relaxation

Von E. Fischer, Berlin-Dahlem

(Nach Versuchen gemeinsam mit F. C. Frank, S. Miyamoto und A. Budó)

(Mitteilung aus dem Max Planck-Institut, Berlin-Dahlem)

Mit 3 Abbildungen im Text

Inhalt. Relaxationszeit und Molekelstruktur. I. Einfluß der Form der Molekel und der Lage des Dipols. II. Einfluß des Vorhandenseins frei drehbarer polarer Gruppen. Dipolverlustmessungen zu I und II und ihre theoretische Deutung. — Zusammenfassung.

Betrachten wir die Dipolmolekeln, die wir in einem unpolaren Lösungsmittel gelöst haben, bei ihrer Brownschen Rotationsbewegung und ihrer Orientierung im elektrischen Feld in einfacher Weise als Kugeln vom Halbmesser a, die sich nach dem Stokesschen Gesetz in einem Medium der Viskosität η reiben, so berechnet sich die dielektrische Relaxationszeit zu $\tau = \frac{8\pi\eta a^3}{2kT}$ ($\varrho = 8\pi\eta a^3$ = Stokessche Reibungsgröße), d. h. sie ist proportional dem Volumen der Dipolmolekel und der Viskosität des Lösungsmittels. Diese Abhängigkeit wurde durch Messungen der dielektrischen Verluste an Molekeln verschiedener Größe und in verschiedenen Lösungsmitteln im wesentlichen bestätigt[1]), auch wurden die Absolutwerte der Relaxationszeiten etwa in der richtigen Größenordnung gefunden. Wir betrachten dabei nur Messungen an verdünnten Lösungen, bei denen eine Dipol-Dipolwechselwirkung, die ja in reinen Dipolflüssigkeiten die Relaxationszeit stark beeinflußt, zu vernachlässigen ist und wir demnach einen einfachen Zusammenhang der Relaxationszeit mit den geometrischen Parametern der Molekel erwarten können.

[1]) G. Martin, Phys. ZS. **37** (1936), 665; W. Holzmüller, Phys. ZS. **38** (1937), 574.

Die Behandlung der Dipolmolekel als reibende Kugel ist jedoch nur eine grobe Näherung, und es war zu erwarten[2]), daß genauere Messungen in folgender Weise einen Einfluß der Molekelstruktur auf die Relaxationszeit erkennen lassen:

I. Einfluß der Form der Molekel und der Lage des Dipols

Von zwei gleichgroßen langgestreckten ellipsoidförmigen Molekeln (vgl. Abb. 1, I), von denen a) ein Moment in Richtung der langen Achse b) eins senkrecht dazu besitzt, sollte a) bei der Einstellung im elektrischen Feld eine größere Reibung geben als b). Denn für die elektrische Einstellung sind die Drehungen um die zum Moment senkrechten

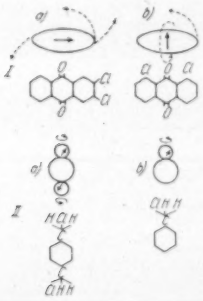


Abb. 1.
I. Ellipsoidförmige Molekeln mit verschiedener Richtung des Dipolmoments, Beispiele: a) 2,3-Dichloranthrachinon, b) 1,8-Dichloranthrachinon. II. Molekeln mit frei drehbaren Dipolgruppen, a) p-Xylylendichlorid, b) Benzylchlorid

Achsen maßgebend und demnach reibt die Molekel a) zweimal mit dem größten Durchmesser, b) dagegen nur einmal mit dem größten und einmal mit einem kleineren. In beiden Fällen sollte außerdem die Reibungsgröße von der einer Kugel gleichen Volumens verschieden sein.

II. Einfluß des Vorhandenseins frei drehbarer polarer Gruppen

Besitzt eine Molekel (vgl. Abb. 1, II) eine frei drehbare polare Gruppe derart, daß ihr Moment mit der Drehachse einen Winkel bildet, so hat diese polare Gruppe eine gewisse Freiheit, sich im elektrischen Feld unabhängig vom Molekelrest einzustellen. Der Einstellung der drehbaren Gruppe wird wegen des kleineren Volumens eine kleinere Reibungsgröße zukommen als der Drehung der Molekel als Ganzem, was man durch Vergleich mit einer gleichgroßen Molekel mit starrem Dipol feststellen muß.

[2]) P. Debye, Trans. Farad. Soc. **30** (1934), 679.

Dipolverlustmessungen zu I und II und ihre theoretische Deutung

Beispiele für die unter I genannten Fälle sind 2,3-Dichloranthrachinon (Abb. 1, Ia) und 1,8-Dichloranthrachinon (Ib) für II p-Xylylendichlorid (IIa) bzw. -bromid und Benzylchlorid (IIb). Von diesen Molekeln wurden zur experimentellen Beantwortung der beiden Fragestellungen die dielektrischen Verluste gemessen.

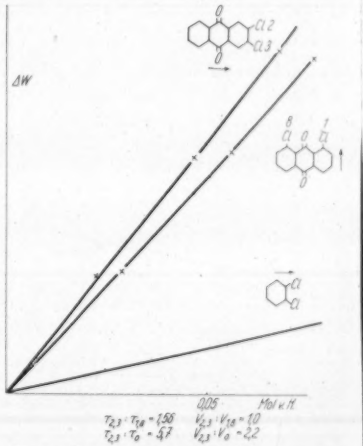


Abb. 2. Dielektrische Verluste von 2,3- und 1,8-Dichloranthrachinon und o-Dichlorbenzol
τ = Relaxationszeit, V = Molekelvolumen

Die bei Anlegen einer Hochfrequenzspannung (E, ω) im Dielektrikum entwickelte Wärme W ist proportional $\sim \frac{c \cdot \mu^2 \omega^2 E^2 \cdot \tau}{T}$ (c = Konzentration, μ = Dipolmoment) für $\omega^2 \tau^2 \ll 1$, was bei einer Wellenlänge von etwa 4 m, die benutzt wurde, erfüllt ist. Bei Konstanthalten von ω und E und bei Kenntnis des Dipolmoments können also die Relaxationszeiten verschiedener Molekeln verglichen werden. Die Messung der Verluste geschah kalorimetrisch durch Beobachtung der Steiggeschwindigkeit der Flüssigkeit in der an den Kondensator angesetzten Kapillaren.

I. Abb. 2 gibt die zur Fragestellung I ausgeführten Messungen an den verdünnten Lösungen der Anthrachinonderivate und des o-Dichlorbenzols in Benzol wieder[3]). Gegen die Konzentration in Mol-v. H. ist aufgetragen die Zunahme der Steiggeschwindigkeit gegenüber reinem Benzol, das bereits für sich wegen der Verluste im Glas und in

[3]) Die ersten Messungen darüber vorläufig mitgeteilt von S. Miyamoto u. A. Budó, Phys. ZS. **39** (1938), 587.

den Zuleitungen Erwärmung zeigt. Die Steigung der Geraden ergibt also den Verlust je Mol für unendliche Verdünnung. Wir sehen, daß von den beiden etwa gleichgroßen Dichloranthrachinonmolekeln das 1,8-Derivat einen kleineren Verlust erzeugt als das 2,3-Derivat, obwohl es ein etwa um den Faktor $2/\sqrt{3}$ größeres Moment hat, also bei gleicher Relaxationszeit der Molekeln einen $^4/_3$mal größeren Verlust zeigen sollte. Da die Dipolmomente der Anthrachinonderivate noch nicht gemessen sind, benutzen wir vorläufig die nach der Vektoradditionsregel berechneten; dann erhalten wir aus den Verlustmessungen durch Division mit μ^2 für das Verhältnis der Relaxationszeiten der gleichgroßen Molekeln von 2,3- und 1,8-Dichloranthrachinon den Wert 1,56; für das Verhältnis von 2,3-Dichloranthrachinon zu o-Dichlorbenzol, deren Molekelvolumina sich wie 2,2 verhalten, den Wert 5,7.

Betrachten wir nun, um diese Abweichungen von der Volumenproportionalität zu verstehen, die Dipolmolekeln in nächster Näherung als Ellipsoide, wobei die größten Ausdehnungen in den drei zueinander senkrechten Richtungen als Länge der Ellipsoidachsen angenommen seien! Für diesen Fall können wir dann eine theoretische Behandlung von Perrin[4]) heranziehen. Liegt das Dipolmoment in Richtung einer Achse des Ellipsoids, so muß man nach Perrin zwei Reibungsgrößen ϱ_1, ϱ_2 für die Drehungen um die beiden zum Moment senkrechten Achsen einführen, deren Werte sich durch ein Integrationsverfahren berechnen lassen. Das harmonische Mittel $\frac{2}{\varrho} = \frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}$ ergibt dann die für die Relaxationszeit $\tau = \frac{\varrho}{2\,k\,T}$ charakteristische Größe ϱ. Man sieht sofort, daß für den Fall Ib) (vgl. Abb. 1) die Relaxationszeit kleiner sein muß als für Ia), da einer der ϱ_i-Werte offenbar besonders klein wird. (Nebenbei bemerkt: Für beliebige Richtung des Dipols im Ellipsoid erhält man nach Zerlegung in drei Komponenten aus den verschiedenen Reibungsgrößen drei Relaxationszeiten, so daß der Verlust sich zu const·$(\mu_1^2\tau_1+\mu_2^2\tau_2+\mu_3^2\tau_3)$ zusammensetzt.)

Die zahlenmäßige Berechnung der Reibungskonstanten nach den Perrinschen Formeln für unsere als Ellipsoide aufgefaßten Molekeln mit den Halbachsen[5])

5,45; 3,3; 1,0 Å für 2,3-Dichloranthrachinon
4,8; 3,7; 1,0 Å für 1,8-Dichloranthrachinon
3,0; 2,7; 1,0 Å für o-Dichlorbenzol

ergibt für das Verhältnis der Relaxationszeiten von 2,3- zu 1,8-Dichloranthrachion bzw. 2,3-Dichloranthrachinon zu o-Dichlorbenzol die Werte 1,4 bzw. 3,9, die bedeutend besser mit den experimentellen Werten 1,56 und 5,7 in Einklang sind als die Verhältnisse der Volumina 1 : 1 und 2,2 : 1. Eine genauere zahlenmäßige Diskussion wird erst nach Messung der Dipolmomente der Anthrachinonderivate in der ausführlichen Veröffentlichung möglich sein.

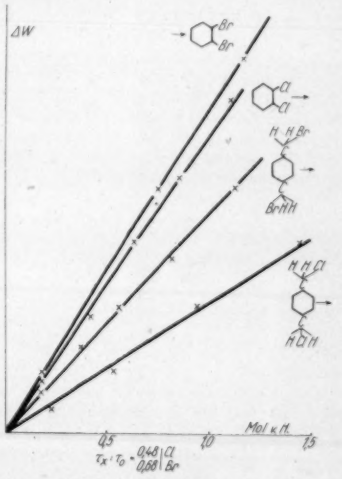


Abb. 3. Dielektrische Verluste von Molekeln mit frei drehbaren Dipolgruppen im Vergleich zu solchen mit festem Dipol

II. Als Beispiel für Molekeln mit frei drehbaren polaren Gruppen wurden zunächst die Verluste von p-Xylylendichlorid- bzw. -bromid gemessen. Diese Molekeln sind besonders geeignet, weil sie keine mit der Molekel fest verbundene Komponente des Dipolmoments haben (die beiden in der Drehachse gelegenen heben sich auf), sondern nur ein durch Mittelbildung über alle möglichen Einstellungen der beweglichen Komponenten resultierendes Moment senkrecht zu der Drehachse der Gruppen. Zum Vergleich dazu wurden o-Dichlorbenzol bzw. o-Dibrombenzol herangezogen, Molekeln, welche etwa dieselbe Größe wie die entsprechenden Xylylene und etwa gleichgroße, aber starr mit der Molekel verbundene Momente besitzen.

Abb. 3 zeigt, daß die Verluste für die Xylylene bedeutend geringer sind als für die o-Dihalogenbenzole[6]). Durch Division der Verluste durch μ^2

[4]) F. Perrin, Journ. Physique (7) **5** (1934), 497.

[5]) Berechnet aus den Bindungshalbmessern der Atome aus H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin (1934).

[6]) Für p-Xylylendichlorid liegt bereits ein Meßpunkt von D'Or u. J. Henrion [Phys. ZS. **38** (1937), 498] vor, der gut zu den vorliegenden Ergebnissen paßt.

erhält man für das Verhältnis der Relaxationszeiten von *p*-Xylylendichlorid zu o-Dichlorbenzol 0,48, für die Bromverbindungen 0,68. Das Ergebnis läßt sich verstehen, wenn man außer der Reibungsgröße ϱ_1 für die Drehung der Molekel als Ganzem noch eine kleinere ϱ_2 für die Drehung der Gruppe für sich einführt. Nach einer Rechnung von A. Budó[7]) setzen sie sich im Falle der Xylylene — unbehinderte Drehbarkeit vorausgesetzt — so zusammen, daß $\frac{2}{\varrho} = \frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}$ und die Relaxationszeit $\tau = \frac{\varrho}{2\,k\,T}$ ist, also jedenfalls durch ϱ_2 verkleinert wird. Nimmt man für die ϱ_1-Werte der Xylylene die Werte für die o-Dihalogenbenzole als richtig an, so ergibt sich aus den experimentell gefundenen Verkleinerungen der Relaxationszeiten $\varrho_2 = 0{,}32\,\varrho_1$ für Chlor- und $\varrho_2 = 0{,}52\,\varrho_1$ für Bromxylylen. Das entspricht den geometrischen Dimensionen so weitgehend, wie man nur erwarten kann; denn wir haben die verschiedene Form der Molekeln von o-Dichlorbenzol und p-Chlorxylylen dabei noch nicht berücksichtigt. Der Größenunterschied der Gruppen CH_2Cl und CH_2Br scheint in der Verschiedenheit der ϱ_2/ϱ_1-Werte bereits deutlich zu werden. Es ist auch möglich, daß die Drehbarkeit der CH_2Br-Gruppe nicht mehr so weitgehend frei ist wie die der CH_2Cl-Gruppe.

Als ein weiteres Beispiel wurde noch Benzylchlorid untersucht, ein Benzolring mit nur einer CH_2Cl-Gruppe (Abb. 1, IIb). In diesem Falle ist außer der beweglichen (μ_2) auch eine feste Komponente (μ_1) des Dipolmoments vorhanden, und die Rechnung zeigt, daß der Verlust sich dann aus zwei Teilen zusammensetzt

$$W \sim (\mu_1^2 \cdot \tau_1 + \mu_2^2 \tau_2)$$

mit verschiedenen Relaxationszeiten

$$\tau_1 = \frac{\varrho_1}{2\,k\,T} \quad \text{und} \quad \tau_2 = \frac{2}{2\,k\,T\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)}.$$

Die Verkleinerung durch ϱ_2 wirkt sich also nur auf einen Teil des Verlustes aus, und daher sollte man beim Benzylchlorid nur einen geringen Einfluß der freien Drehbarkeit erwarten. In der Tat zeigte Benzylchlorid eine Relaxationszeit, die von derjenigen von o-Dichlorbenzol kaum verschieden war.

Wir haben aus den angeführten Messungen nur Verhältniswerte der Relaxationszeiten angegeben. Wieweit die absoluten Werte den theoretisch berechneten entsprechen, wird eine noch folgende Auswertung ergeben. Jedenfalls geht wohl aus den Beispielen bereits hervor, daß man aus den Dipolverlustmessungen an verdünnten Lösungen mehr erhalten kann als eine rohe summarische Aussage über die Molekelgröße, und es wird sich noch an weiteren interessanten Beispielen der Zusammenhang zwischen Relaxationszeit und Molekelstruktur untersuchen lassen. Es ist wichtig, zunächst den Einfluß der Struktur der Molekel für sich auf die dielektrische Relaxation genau zu kennen, wenn man daran geht, bei reinen Dipolflüssigkeiten die durch die „Flüssigkeitsstruktur" bewirkten Effekte der Verschiebung des Dispersionsgebietes und des Auftretens mehrerer Relaxationszeiten zu deuten.

Zusammenfassung

Durch Messung der dielektrischen Verluste in verdünnten Lösungen wurde der Zusammenhang der dielektrischen Relaxationszeit mit der Struktur der Dipolmolekeln untersucht. Die Ergebnisse für Molekeln verschiedener Größe und Form und unterschiedlicher Lage des Dipolmoments lassen sich besser beschreiben durch die Formeln von Perrin, nach welchen die Molekeln als Ellipsoide aufgefaßt werden, als durch die einfache Annahme eines mittleren Durchmessers für eine reibende Kugel. Die Relaxationszeiten für Molekeln mit frei drehbaren Dipolgruppen sind kleiner als diejenigen von gleichgroßen Molekeln mit starrem Dipol; dies Verhalten läßt sich verstehen durch das Zusammenwirken zweier Reibungsgrößen, von welchen die eine für die Rotation der Molekel als Ganzes, die andere für die Rotation der frei drehbaren Gruppe maßgebend ist.

(Eingegangen am 17. Oktober 1938)

Aussprache

H. Falkenhagen, Dresden: Die starke Formabhängigkeit der Relaxationszeit im Sinne von Perrin hat man auch bei hochmolekularen Stoffen, z. B. Proteinmolekeln, gefunden; dabei zeigte sich gute Übereinstimmung mit der Röntgenanalyse.

Experimentelle Beiträge zu elektrischen Relaxationserscheinungen

Von E. Plötze, Freiburg i. Br.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.)

Mit 7 Abbildungen im Text

Inhalt. 1. Problemstellung und Meßmethode 2. Die Meßergebnisse: a) Dispersion und Reibungskoeffizient; b) Der Konzentrationseffekt; c) Quantitative Auswertung des Effektes; d) Einfluß des Molekelvolumens; e) Gesamtverlauf der Dispersionskurve. — Zusammenfassung. — Schrifttum.

1. Problemstellung und Meßmethode

Für den Verlauf der anomalen Dispersion eines Dielektrikums ist das Produkt aus Relaxationszeit

[7]) Phys. ZS. **39** (1938), 706.

und Kreisfrequenz maßgebend. Die Relaxationszeit ist nach der Debyeschen Theorie (1) gegeben durch den Ausdruck:

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}. \qquad (1)$$

Das Ziel experimenteller Untersuchungen ist, aus dem Verlauf der Dispersions- bzw. Absorptionskurve die Relaxationszeiten zu bestimmen und eine quantitative Auswertung des Effektes, d. h. Ermittlung des „wirksamen molekularen Reibungskoeffizienten" oder des polaren Molekelvolumens zu versuchen.

Gemeinsam mit einigen Mitarbeitern ist die Reibungsdispersion der Dielektrizitätskonstanten (DK.) verschiedener organischer Flüssigkeiten untersucht worden. An Stelle der zur Zeit am häufigsten verwendeten Methode — der quantitativen Bestimmung der in einem Flüssigkeitskondensator bei anliegender Hochfrequenz auftretenden Erwärmung, wie sie von M. Wien (2) und J. Malsch (3) ausgebildet wurde — haben wir statt der Absorption direkt die Dispersion der DK., und zwar nach der Drudeschen Methode bestimmt. Dies ist die älteste Methode, sie ließ sich aber durch moderne experimentelle Hilfsmittel und Verfahren, wie Röhrenindikator, automatische Brückenverschiebung und photographische Registrierung der Resonanzamplituden weitgehend verbessern (4). Die Vorteile dieser Methode sind die folgenden: Die Auswertung der Meßdaten ist außerordentlich einfach, die Verschiebung der Lösungsresonanzkurven zur Luftresonanzkurve ergibt nach vorheriger Eichung die DK. Die Methode erfordert keine wesentlichen Korrektionen. Voraussetzung sind nur absolut symmetrische Resonanzkurven und nicht stark dämpfende Systeme. Weiterhin kann mit dieser Methode der Effekt durchmessen werden, und es ist keine Extrapolation von niederer auf höhere Frequenz erforderlich, ein in bezug auf den experimentell festgestellten komplizierten Dispersionsverlauf sehr wesentlicher Vorteil. Selbst bei stark verdünnten Lösungen kann mit weit ausreichender Genauigkeit sowohl ε' als auch ε'' bestimmt werden. Als Nachteil ist anzugeben, daß die Drudesche Methode wahrscheinlich im mm-Wellengebiet versagen wird, so daß man in diesem Frequenzbereich auf optische Methoden angewiesen sein wird, wie sie neuerdings A. Esau und G. Bäz (5) angegeben haben. — Der Verlauf der Reibungsdispersion wurde in dem Wellenlängenbereich 350 m bis 14 cm und in dem Temperaturbereich $10\cdots40^0$ C untersucht. Dispersionskurven wurden aufgenommen sowohl durch Variation der Frequenz bei konstanter Temperatur, als auch durch Variation des Reibungskoeffizienten bzw. der Temperatur bei konstanter Frequenz, wobei sich fallende Temperatur wie eine Frequenzerhöhung auswirkt. Als polare Stoffe sind einfache Molekeln gewählt worden, deren charakteristische Daten, wie Volumen und Form, durch andere Methoden weitgehend sichergestellt waren, um somit eine Kontrolle der Meßergebnisse zu erhalten. Es sind Stoffe mit van Arkelscher Assoziation wie Nitrobenzol, α-Nitronaphthalin, Chlorbenzol und andererseits Alkohole und alle diese polaren Stoffe in starker Verdünnung mit apolaren Lösungsmitteln untersucht worden.

2. Die Meßergebnisse

a) Dispersion und Reibungskoeffizient. Als erstes sei die Beeinflussung der Dispersionskurven durch den Reibungskoeffizienten η behandelt, und zwar ist in Abb. 1 die Abhängigkeit der DK. von der Temperatur bei einer Meßwellenlänge

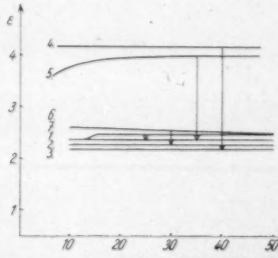


Abb. 1. Temperaturgang der Dielektrizitätskonstanten ε von a) apolaren Lösungsmitteln:
1. Spezial-Shellöl, *2.* Benzol, *3.* Paraffinöl;
b) polaren Lösungen:
4. Nitrobenzol in Paraffinöl (12,0 Gew.-v. H. $\eta^{20} = 0{,}6$ P.)
5. Nitrobenzol in Shellöl (11,2 Gew.-v. H. $\eta^{20} = 8{,}0$ P.)
6. Amylalkohol in Benzol (5,0 Gew.-v. H. $\eta^{20} = 0{,}01$ P.)
7. Amylalkohol in Shellöl (5,4 Gew.-v. H. $\eta^{20} = 20{,}0$ P.)

$\lambda = 60$ cm dargestellt. Die Kurven $1\cdots3$ zeigen den Temperaturgang der DK. von drei apolaren reinen Lösungsmitteln stark verschiedener Viskosität ($\eta^{20^0}_{\text{Benzol}} = 0{,}006$; $\eta^{20^0}_{\text{Paraffinöl}} = 1{,}9$; $\eta^{20^0}_{\text{Shellöl}} = 70$ Poisen). Wie zu erwarten zeigen diese Kurven einen horizontalen Verlauf. Der durch die Dichteänderung in diesem Temperaturintervall bedingte Gang ist in der Abbildung nicht mehr zu sehen. Die weiteren Kurven $4\cdots7$ zeigen demgegenüber den Temperaturgang verdünnter polarer Lösungen, und zwar Nitrobenzol und Amylalkohol in den angeführten Lösungsmitteln. Die Konzentration in Gew.-v. H. und die makroskopisch nach der kapillaren Durchflußmethode bestimmten Viskositäten sind den jeweiligen Kurven beigeschrieben. Aus diesen Dispersionsmessungen folgt, daß bei verdünnten polaren Lösungen von Nitrobenzol und Amylalkohol in dem Temperaturbereich $10\cdots30^0$ C bei einer Meßwellenlänge von 60 cm nur dann der Effekt der anomalen Dispersion, d. h. Abfall der DK. vom statischen Wert auf den optischen Wert infolge der endlichen Relaxationszeit zu beobachten

ist, wenn hochviskose Lösungsmittel mit einer Viskosität von etwa 5···20 Poisen gewählt werden.

b) Der Konzentrationseffekt. In der Abb. 2 ist die Temperaturabhängigkeit der DK. verschieden konzentrierter Lösungen von Nitrobenzol in Shellöl wiederum bei der Meßwellenlänge $\lambda = 60$ cm, und

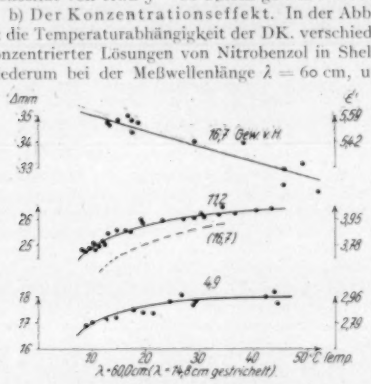


Abb. 2. Temperaturgang der DK. von Nitrobenzol in Shellöl bei verschiedenen Konzentrationen

in der Abb. 3 sind die entsprechenden makroskopisch gemessenen Viskositäten dieser Lösungen dargestellt. Die 4,9- und 11,2-Gew.-v. H.-Lösungen zeigen den Einsatz der anomalen Dispersion. Ein weiteres

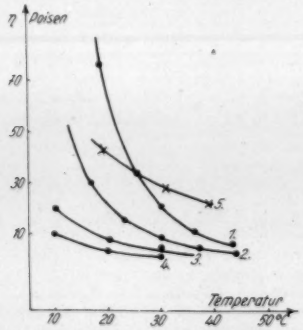


Abb. 3. Viskositäten (Durchflußmethode)
a) Reines Shellöl (*1*),
b) Nitrobenzol in Shellöl: 4,9 Gew.-v. H. (*2*), 11,2 Gew.-v. H. (*3*), 16,7 Gew.-v. H. (*4*),
c) Nitrobenzol in Hydrokautschuk und Petroläther (*5*)

Durchmessen des Effektes nach tieferen Temperaturen ist nicht möglich, da unter 8° C die Löslichkeitsbedingungen sich völlig ändern. Wesentlich ist, daß der Einsatz der Reibungsdispersion bei etwa gleicher Temperatur erfolgt, obwohl die Viskositäten verschieden sind. Die dritte Lösung mit 16,7 Gew.-v. H. zeigt dagegen sicher keinen Abfall der DK. mit fallender Temperatur. Wenn auch die Streuung der einzelnen Meßpunkte wegen der erhöhten Dämpfung eine größere ist, so dürfte ein negativer Temperaturkoeffizient der DK. sichergestellt sein, wie er stets bei sich orientierenden polaren Lösungen auftritt. Obwohl sich die Viskositäten der 11,2- und 16,7-Gew.-v. H.-Lösungen in dem Temperaturbereich 8···40 °C überschneiden (vgl. Abb. 3), ist also bei der letzteren Lösung keine anomale Dispersion zu beobachten und somit η nicht allein für die Lage der Dispersionskurve maßgebend. Die Annahme, daß sich das Dispersionsgebiet bei Erhöhung der Konzentration in das kurzwelligere Gebiet verschiebe, konnte durch eine weitere Messung bei einer Wellenlänge von $\lambda = 14{,}8$ cm (16,7 Gew.-v. H.) bestätigt werden (vgl. gestrichelte Kurve in Abb. 2). Die Deutung dieser Konzentrationsabhängigkeit der Dispersionskurven wird durch die Annahme von P. Debye (6) über die Rotationsbehinderung polarer

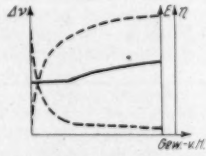


Abb. 4. Verschiebung der Dispersionskurven in Abhängigkeit von der Konzentration (schematisch)

Molekeln gegeben. Die Verschiebung der Dispersionskurve mit der Konzentration kommt im wesentlichen durch die Summation der beiden gegenläufigen Effekte: Änderung der Rotationsbehinderung und Änderung des Reibungskoeffizienten mit der Konzentration zustande, wie es schematisch in der Abb. 4 dargestellt ist. Bei Alkoholen ist ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit τ durch Girard und Abadie (7) festgestellt worden.

c) Quantitative Auswertung des Effektes. Um den Effekt der Reibungsdispersion quantitativ auswerten zu können, d. h. Berechnungen entweder über das polare Molekelvolumen oder den Reibungskoeffizienten anzustellen, ist es also zunächst erforderlich, den Konzentrationseffekt experimentell zu ermitteln. Eine quantitative Abschätzung der Kopplungsenergien aus den Kurven (vgl. Abb. 4) ist noch schwierig, da über den Reibungskoeffizienten nur der qualitative Verlauf mit der Konzentration, aber sicher nicht quantitativ der „wirksame molekulare Reibungskoeffizient" anzugeben ist. Um an verdünnten polaren Lösungen mit der angegebenen Molekelgröße in dem zugänglichen Hochfrequenzgebiet den anomalen Dispersionseffekt noch beobachten zu können, sind, wie eingangs erwähnt, hochviskose Lösungsmittel erforderlich. Diese hochviskosen Lösungsmittel stellen ein Gemenge verschieden großer Kohlenwasserstoffe oder ähnliches

dar, und es ist deshalb nicht verwunderlich, daß der makroskopisch gemessene Reibungskoeffizient mit dem „wirksamen molekularen Reibungskoeffizienten", wie er aus den Dispersionsmessungen bei bekannt eingesetztem Molekelvolumen zu entnehmen ist, um mehrere Größenordnungen nicht übereinstimmt. [Als Beispiel seien folgende Zahlenangaben angeführt: Nitrobenzol, η makroskopisch gemessen 8 Poisen, errechnet aus Gl. (1) $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ Poisen, $\tau = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$ s, bei $a = 2{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm.] Diese außerordentliche Diskrepanz ist vor allem auf die Uneinheitlichkeit des Lösungsmittels zurückzuführen und an dem Stokesschen Ansatz — für den Fall der Reibungsdispersion — wird nur eine

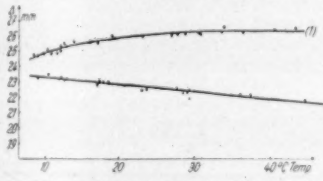


Abb. 5. Temperaturgang der DK. von:
(1) Nitrobenzol in Shellöl,
(2) Nitrobenzol in Hydrokautschuk und Petroläther

kleine Korrektion erforderlich sein. — In einer Meßreihe, die in Abb. 5 dargestellt ist, ist der Temperaturgang der DK. von Nitrobenzol in Shellöl und andererseits Nitrobenzol in hochviskosem Hydrokautschuk — von nahezu einheitlichem Polymerisationsgrad — mit einem Zusatz von niederviskosem Petroläther eingezeichnet. Dieser ist so bemessen worden, daß beide Lösungen etwa gleiche Viskositäten aufweisen. Die DK.-Messungen ergeben Effekte verschiedenen Vorzeichens. Im zweiten Lösungsmittel orientieren sich die Nitrobenzolmolekeln in dem bedeutend niederviskoseren Anteil des Lösungsmittels Petroläther, und es würden sich in diesem Falle recht beträchtliche Unterschiede für den aus Gl. (1) berechneten und dem makroskopisch ermittelten Reibungskoeffizienten ergeben. Andererseits würde sich bei Auflösung der Gl. (1) nach a^3 viel zu kleine Molekelvolumen ergeben. Nahezu Übereinstimmung zwischen molekularem und makroskopisch gemessenem Reibungskoeffizienten wird man erwarten können bei einheitlichen Systemen, somit niederviskosen Lösungsmitteln. Diese wiederum verschieben die Lage der Dispersionskurve in das schwer zugängliche mm-Gebiet.

d) Einfluß des Molekelvolumens. Um den Einfluß des Molekelvolumens auf die Lage der Dispersionskurve zu untersuchen und um somit eine Ergänzung der Messungen von E. Fischer zu geben, sei lediglich eine Meßreihe angegeben, die in ihrer Deutung beträchtliche Schwierigkeiten aufweist. In Abb. 6 ist der Temperaturgang der DK. von zwei Lösungen dargestellt, und zwar Nitrobenzol und andererseits α-Nitronaphthalin im gleichen Lösungsmittel. Trotz beträchtlicher Unterschiede in den Molekelvolumen, aber gleicher dielektrischer Eigenschaften, setzt der Abfall der DK. bei α-Nitronaphthalin zumindest bei gleicher, wenn nicht sogar bei höherer Frequenz ein, während man das Gegenteil hätte erwarten sollen.

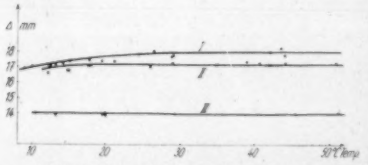


Abb. 6. Temperaturgang der DK. von:
I Nitrobenzol in Shellöl, II α-Nitronaphthalin in Shellöl, III Reines Shellöl

e) Gesamtverlauf der Dispersionskurve. In der letzten Abb. 7 ist schließlich die Abhängigkeit der DK. von der Konzentration bei drei verschiedenen Meßfrequenzen ($\lambda_1 = 380$ m, $\lambda_2 = 60$ cm, $\lambda_3 = 15$ cm), und zwar bei der Temperatur 40° C dargestellt. Wie aus der Abb. 7 zu entnehmen ist, liegt bei dem untersuchten Flüssigkeitssystem nicht nur ein einziger Abfall der DK. vor, sondern mehrere, ein Zeichen für die komplizierte Dipolstruktur der

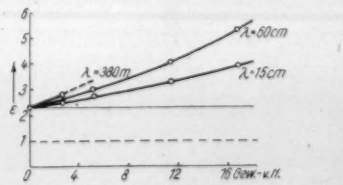


Abb. 7. Dispersion der DK. einer polaren Lösung von Nitrobenzol in Shellöl bei verschiedenen Konzentrationen (Meßtemperatur 40°C)

Flüssigkeit. Frühere Messungen von R. Luthi (8) werden somit bestätigt, und ausführliche Messungen über diesen Gesamtdispersionsverlauf sind zur Zeit noch im Gange. Die Tatsache verdient jedoch bereits Erwähnung, da eine Extrapolation der Meßwerte von verhältnismäßig langen Wellen zu kurzen, bei der Existenz mehrerer Relaxationszeiten, immerhin problematisch erscheint.

Zusammenfassung

Dispersionsmessungen an verdünnten polaren Lösungen können mit genügender Genauigkeit durchgeführt werden und ergeben eine qualitative Bestätigung der Debyeschen Theorie. Die quantitative Auswertung des Effektes, d. h. Ermittlung

des polaren Molekelvolumens, des wirksamen molekularen Reibungskoeffizienten und der Kopplungsenergien bereitet noch beträchtliche Schwierigkeiten, und es sind noch weitere experimentelle Beiträge, vor allem bei extrem hohen Frequenzen, notwendig.

Schrifttum

1. P. Debye, Polare Molekeln. Leipzig (1929).
2. M. Wien, Phys. ZS. **37** (1937), 869.
3. J. Malsch, Phys. ZS. **33** (1932), 19; Ann. d. Phys. (5) **12** (1932), 865.
4. E. Plötze, Ann. d. Phys. (5) **33** (1938), 226.
5. A. Esau u. G. Bäz, Phys. ZS. **38** (1937), 774.
6. P. Debye u. W. Ramm, Ann. d. Phys. (5) **28** (1937), 28.
7. P. Girard u. P. Abadie, Journ. Physique **8** (1937), 439.
8. R. Luthi, Helv. Phys. Acta **6** (1933), 139.

(Eingegangen am 20. Oktober 1938)

Aussprache

H. Falkenhagen, Dresden: Haben Sie reine polare Flüssigkeiten mit van Arkelscher Assoziation auf ihre Dipolverluste untersucht? Hier ist die Debyesche Behinderungsenergie nahezu konstant und bekannt; sie bricht in der Nähe der kritischen Temperatur innerhalb weniger Grade auf Null zusammen. Damit sind auch die elektrischen Verluste entsprechend der neueren Debyeschen Theorie der quasikristallinen Struktur mit dem experimentellen Befund direkt vergleichbar.

Eine neue Meßmethode der Trägheit des Kerreffekts

Von O. Maercks und W. Hanle, Göttingen

(Vorgetragen von O. Maercks)

(Mitteilung aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen)

Mit 5 Abbildungen im Text

Inhalt. Der Kerreffekt bei Wechselfeldern hoher Frequenz. Besprechung der bisherigen Trägheitsmessungen am Kerreffekt. Beschreibung eines neuen Meßverfahrens und Mitteilung einiger damit erhaltener Relaxationszeiten.

In den voranstehenden Vorträgen wurde der Einfluß der Relaxation auf die Dielektrizitätskonstante (DK.) und die dielektrischen Verluste behandelt. Eine weitere Äußerung der Relaxation findet man in der Trägheit des Kerreffektes.

Es gibt bekanntlich zwei verschiedene Arten von Doppelbrechungen im elektrischen Feld, wenigstens bei Flüssigkeiten. Die eine wird durch die im Feld entstehende Anisotropie der Molekeln hervorgerufen; sie ist stets positiv. Die andere beruht auf der Einstellung permanenter Dipole und kann sowohl positiv wie negativ sein. Während die Anisotropiedoppelbrechung meist als trägheitsfrei angesprochen wird, ist die Dipoldoppelbrechung infolge der Reibung der Molekeln träge. Diese Trägheit muß sich in zweierlei Weise äußern:

1. in einem Abfall des Kerreffektes bei wachsender Frequenz entsprechend dem Abfall der DK.,
2. in einer Phasenverschiebung der Dipoleinstellung gegenüber dem Feld, die sich bei Verlustmessungen als erhöhte Absorption bemerkbar macht, und beim Kerreffekt direkt als Phasenverschiebung der Doppelbrechung gegenüber dem Feld meßbar ist.

Was zunächst den bei hohen Frequenzen erwarteten Abfall der Kerrkonstanten betrifft, so gibt es überhaupt nur eine einzige Beobachtung an reinen Stoffen von Raman und Sirckar[1]), welche bei Oktylalkohol gefunden haben wollen, daß ungefähr bei 10^7 Hz der Dipolanteil schon auf einen Bruchteil seines normalen Wertes abfällt.

Oktylalkohol weist eine negative Kerrkonstante auf. Raman und Sirckar beobachteten nun bei einer Wellenlänge von 32 m ein Verschwinden der Aufhellung bei einer mit Oktylalkohol gefüllten Zelle. Sie führen dies darauf zurück, daß die Größe des Dipoleffektes infolge seiner Trägheit hier bereits abgesunken und mit der des Anisotropieeffektes vergleichbar ist. Beide Effekte heben sich dann gegenseitig auf, da sie entgegengesetzte Vorzeichen haben.

Diese Beobachtung würde eine Relaxationszeit von etwa 10^{-7} s ergeben. Ich komme am Ende meines Vortrages noch einmal auf diese Messung zu sprechen und werde zeigen, daß sie sicher falsch ist. Die wahre Relaxationszeit bei Oktylalkohol ist sicher um einen Faktor 100 kleiner. Bei plastischem Kolophonium fanden Kitchin und Müller[2]) einen Abfall des Kerreffektes schon bei 50 Perioden entsprechend der großen Zähigkeit des Mediums und der Größe der Molekeln.

Die zweite Erscheinung, mit welcher sich eine Trägheit des Kerreffektes bemerkbar machen muß, ist eine Phasenverschiebung des Kerreffektes gegenüber den Spannungsamplitudenmaxima. Diese Phasenverschiebung gibt direkt die Relaxationszeit. Solche Messungen sind von Gutton[3]), Beams[4]) und Ranzi[5]) gemacht worden. Dabei wurde folgende Meßmethode verwandt. Man läßt das Licht nacheinander zwei gekreuzte Kerrzellen passieren, an welchen die gleiche Hochfrequenzspannung liegt. Die eine Kerrzelle wird mit Schwefelkohlenstoff als Vergleichsstoff, die andere mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Gemessen wird die Durchlässigkeit beider Zellen zusammen. Variiert wird entweder die Phase zwischen den beiden an den Kerrzellen liegenden Hochfrequenzspannungen oder der Lichtweg zwischen dem Durchgang des

[1]) C. V. Raman, S. C. Sirckar, Nature **121** (1928), 794.
[2]) W. Kitchin u. H. Müller, Phys. Rev. **32** (1928), 986.
[3]) C. Gutton, C. R. **156** (1913), 387.
[4]) J. W. Beams u. O. E. Lawrence, Phys. Rev. **29** (1927), 903.
[5]) J. Ranzi, Nuovo Cimento **7** (1930), 270.

Lichtes durch die beiden Zellen. Das Minimum der Durchlässigkeit erhält man, wenn die Verzögerung in der Ausbildung des Kerreffektes gerade durch die Phasendifferenz zwischen den an den Kerrzellen liegenden Spannungen oder durch einen geeigneten Lichtweg ausgeglichen wird. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß die bei Hochfrequenz unvermeidbare Schlierenbildung innerhalb der Zellen eine exakte Einstellung des Minimums fast unmöglich macht. Dazu kommt die Schwierigkeit, die in der Herstellung einer bekannten Phasendifferenz zwischen den an den Zellen liegenden Spannungen besteht, und, bei Verwendung eines Lichtweges zur Kompensation, der unvermeidbare Helligkeitsverlust. Schließlich wird die Messung noch durch Glasdoppelbrechung erschwert, die leicht auftritt, wenn sich die Zellen im Betrieb erwärmen. Diese Schwierigkeiten sind wohl die Ursache, warum bis jetzt so wenig Relaxationszeitmessungen beim Kerreffekt vorgenommen wurden. Auch differieren die bekannten Resultate so stark, daß es uns angebracht erschien, ein neues Meßverfahren zu entwickeln, das die oben beschriebenen Schwierigkeiten weitgehend beseitigt.

Bei der Entwicklung des Meßprinzips wurde von folgender Überlegung ausgegangen. Liegen an einer Wechselspannungsquelle zwei Kerroptiken, deren Zellenfüllungen verschiedene Relaxationszeiten besitzen, so werden sie zwar beide eingestrahltes Licht im Rhythmus der anliegenden Wechselspannung unterbrechen, jedoch wird das periodische Helligkeitsmaximum des trägeren Stoffes dem des anderen nacheilen, und zwar um einen Betrag, der der Differenz der Relaxationszeiten beider Stoffe entspricht. Beleuchtet man nun mit diesem periodisch unterbrochenen Licht zunächst der einen Zelle einen weiteren periodischen Vorgang, etwa einen schwingenden Körper stroboskopisch, so wird er ruhend erscheinen, und zwar in einer Lage, die durch den Augenblick der Aufhellung gegeben ist. Diese Lage wird sich ändern, wenn die Beleuchtung mit der zweiten Zelle erfolgt, da deren Helligkeitsmaximum entsprechend der anderen Relaxationszeit vor- oder nacheilt. Aus der Lagenänderung, die der Körper so aufzuweisen scheint, wird man also bei bekannter Unterbrechungsfrequenz auf die Differenz der Relaxationszeiten beider Stoffe schließen können.

Ein periodischer Vorgang, der sich durch stroboskopische Beleuchtung bequem sichtbar machen läßt, ist durch eine fortschreitende Schallwelle gegeben, die in einer Flüssigkeit verläuft und die Frequenz der an den Zellen liegenden Wechselspannung hat[6]). Man kommt also zu folgender Meßanordnung (Abb. 1): Das Licht einer Bogenlampe B wird durch die Linse L_1 in der Kerrzelle K_1 abgebildet, die zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern PF derart angeordnet ist, daß die Schwingungsebene des Lichtes um 45° gegen die Feldrichtung der Zelle geneigt ist. Dies ist die übliche Anordnung der Kerroptik. Das Licht wird dann weiter durch L_2 auf dem Spalt S vereinigt, durch L parallel gemacht und durchstrahlt den Trog T parallel zur Oberfläche

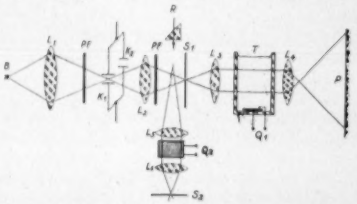


Abb. 1. Prinzip der Meßanordnung

des Quarzes Q_1. L_4 dient dazu, eine in T gelegene Ebene stark vergrößert auf der Platte P abzubilden.

Der vom Spalt S_2 ausgehende Strahlengang dient dazu, statt der Relativmessung eine Absolutmessung zu ermöglichen. Hierbei dient zur periodischen Lichtunterbrechung der Schwingquarz Q_2, wenn das Prisma R so in den Strahlengang gebracht wird,

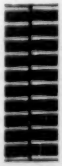


Abb. 2. Schallwellenbild

daß die Abbildung von S_2 im Spalt S_1 liegt[7]). Auf diese Messungen soll hier jedoch noch nicht eingegangen werden.

Wird an die Zelle K_1 und den Quarz Q_1 ein hochfrequentes Wechselfeld gelegt, so beleuchtet das von der Zelle gelieferte Licht stroboskopisch die vom Quarz ausgehenden Schallwellen, die wiederum auf P als scharfes helles Streifensystem erscheinen. Die Lage dieser Streifen ist, wie schon bemerkt, durch den Augenblick der periodischen Aufhellung gegeben, der sich ändert, wenn statt K_1 die Zelle K_2 in den Strahlengang gebracht wird. Die jeweilige Lage des Streifensystems wird photographisch festgehalten. Man erhält so Bilder entsprechend der Abb. 2. Der Gang der Aufnahme ist dabei folgendermaßen: Zunächst wird das dem rechten Plattenteil entsprechende Bild durch eine Blende abgedeckt und durch Beleuchtung mittels einer der beiden Kerr-

[6]) O. Maercks, ZS. f. Phys. **109** (1938), 685.

[7]) O. Maercks, ZS. f. Phys. **109** (1938), 598.

zellen das andere Streifensystem aufgenommen, dann wird nach entsprechendem Blendenwechsel der rechte Plattenteil mit der anderen Zelle belichtet und liefert so das zweite Streifensystem. Da bei beiden Aufnahmen die Platte nicht bewegt wird, ist die Lage der Streifen zueinander genau definiert. Weisen sie, wie es hier ersichtlich ist, eine Verschiebung gegeneinander auf, so ist dies ein Zeichen dafür, daß der Augenblick der periodischen Aufhellung in einer der Zellen später erfolgte als in der anderen. In dieser Zeit ist die Schallwelle eben ein Stück weiter verlaufen und erscheint somit verlagert. Aus der Schallwellenrichtung und Richtung der Verlagerung kann man zunächst feststellen,

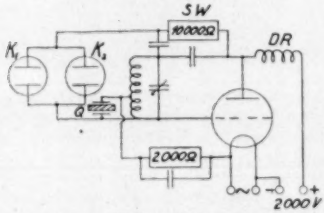


Abb. 3. Elektrische Anordnung

welche der beiden Zellen die Verzögerung geliefert hat; dann ergibt das meßbare Verhältnis der gegenseitigen Streifenverschiebung zur Wellenlänge — die wiederum durch den Abstand der Streifen voneinander bestimmt ist — die Phasenlage beider Wellenbilder zueinander an und damit bei bekannter Frequenz des Wechselfeldes die der Relaxationszeit entsprechende Verzögerung.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden bei einer Unterbrechungsfrequenz von $7{,}4 \cdot 10^6$ Hz vorgenommen, die mittels eines einfachen Dreipunktsenders der in Abb. 3 gezeichneten Schaltung erzeugt wurde. Der Schallquarz, zu dessen Erregung nur eine geringe Spannung nötig ist, lag zwischen Gitter und Kathode des Senderohrs, die Zellen parallel zum Schwingungskreis. Außerdem erhielten die Zellen über den Schutzwiderstand *SW* eine Gleichstromvorspannung aus der Anodenspannungsquelle des Senders. Hierdurch wird die sonst auftretende Verdopplung der Lichtunterbrechungsfrequenz gegenüber der Senderfrequenz vermieden, außerdem addieren sich die beiden Spannungen, was eine erhebliche Steigerung der Lichtausbeute zur Folge hat. Die Senderfrequenz selbst wurde durch Überlagerung mit einem Frequenznormal ständig kontrolliert und während der Aufnahmen auf $\pm$ 1000 Hz konstant gehalten.

Bei allen Messungen diente Schwefelkohlenstoff als Vergleichsstoff, da Schwefelkohlenstoff keine Dipoldoppelbrechung hat. Es blieb also von den beiden Zellen ständig die eine mit Schwefelkohlenstoff gefüllt, während die andere zur Aufnahme des zu messenden Stoffes diente. Durch eine Parallelverschiebung konnten beide Zellen bequem wechselweise in den Strahlengang gebracht werden. Durch sorgfältige Justierung wurde eine Änderung des Strahlenganges beim Austausch der Zellen vermieden und mittels zahlreicher Kontrollaufnahmen geprüft, daß eine zusätzliche Streifenverschiebung durch Austausch der Zellen sicher nicht eintrat.

Da bei den sehr kleinen Relaxationszeiten der meisten Stoffe die resultierende Verschiebung der Schallwellenstreifen gering und dadurch kaum meßbar ist, wurden die Streifenbilder zunächst photometriert und die Verschiebung der Schwärzungsmaxima beider Kurven gegeneinander auf dem Photogramm ausgemessen. Auch beim Photometrieren wurde es vermieden, die Platte zu bewegen. Statt dessen wurden die einzelnen Aufnahmen durch eine Blende nacheinander für den Photometerspalt freigegeben. Abb. 4 zeigt ein so gewonnenes Photogramm. Man sieht, daß die Bestimmung der Wellenlänge und der Phasenverschiebung hierauf mit weit größerer Genauigkeit vorgenommen werden kann als auf den ursprünglichen Aufnahmen. Auf diese Weise wurde eine Reihe von Stoffen untersucht; das Ergebnis ist in folgender Zahlentafel zusammengestellt. Die bisher bekannten Werte anderer Autoren sind eingetragen. Die Übereinstimmung kann im ganzen als gut bezeichnet werden, zumal bei den meisten älteren Messungen eine Angabe der Fehlergrenze fehlt. Allerdings muß unsere Fehlergrenze mit $0{,}5 \cdot 10^{-9}$ s noch als hoch bezeichnet werden. Wir haben aber diese Messungen erst kürzlich begonnen, als wir erfuhren, daß das Thema Relaxationszeiten auf der Tagung zur Diskussion steht. Durch Erhöhung der Unterbrechungsfrequenz und einige konstruktive Verbesserungen ist eine erhebliche Steigerung der Meßgenauigkeit ohne weiteres zu erzielen. Die von Williams[8]) angegebenen Messungen der Nitroölgemische sind übrigens auf gänzlich anderer Grundlage gewonnen worden. Er errechnet die Relaxationszeit aus dem von ihm gemessenen Abfall der DK. bei wachsenden Frequenzen. Die Übereinstimmung mit unseren Werten muß als recht gut bezeichnet werden.

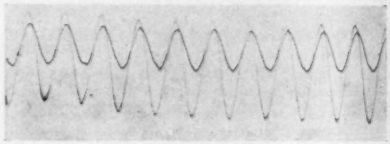


Abb. 4. Photogramm des Schallwellenbildes

[8]) J. H. L. Johnstone u. J. W. Williams, Phys. Rev. **34** (1929), 1483.

Zahlentafel

Relaxationszeiten in s

Stoff	Fremde Messungen		Messungen der Verfasser	
Nitrobenzol	Beams Ranzi	$3 \cdot 10^{-9}$ 10^{-10}	$2 \cdot 10^{-9}$	
Nitrobenzol in Mineralöl	Johnstone u. Williams	10^{-8}	$6 \cdot 10^{-9}$ $8 \cdot 10^{-9}$	$\pm 0{,}5 \cdot 10^{-9}$
Oktylalkohol	Raman Sirckar	10^{-7}	$1 \cdot 10^{-9}$	
α-Bromnaphthalin	Gutton	$6 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	
Dimethylanilin			$3{,}3 \cdot 10^{-9}$	
Diäthylanilin			$2{,}3 \cdot 10^{-9}$	

Bei der Untersuchung von Stoffen mit negativer Kerrkonstante glaubten wir zunächst einen ähnlichen Effekt zu beobachten, wie ihn Raman und Sirckar angeblich bei Oktylalkohol nachgewiesen haben, nämlich ein erhebliches Absinken des Kerreffektes bei wachsender Frequenz. Dieser Effekt erwies sich allerdings nicht als reell, sondern zeigte bei näherer Untersuchung zunächst folgendes Verhalten (Abb. 5). Bei Beleuchtung der Schallwellen

Abb. 5. Zeitliche Änderung des Schallwellenbildes bei Stoffen mit negativer Kerrkonstante

mit dem Licht einer Kerrzelle, die mit einer Flüssigkeit negativer Kerrkonstante gefüllt war — in unserem Fall Paraldehyd —, zeigt sich zunächst das ganz normale Streifensystem unverschoben gegen Schwefelkohlenstoff, also ohne große Relaxationszeit. Nach etwa 1 min beginnt das Gesichtsfeld sich stark zu verdunkeln, wobei gleichzeitig ein zweiter Streifen zwischen den ursprünglichen sich auszubilden beginnt, der sich allmählich mehr und mehr verbreitert. Nach etwa 3 min verschwindet das ursprüngliche Streifensystem, und zurück bleibt ein Bild, das genau reziprok zum ursprünglichen liegt. Beim Abschalten der Spannung bleibt sodann eine Aufhellung, um mit der Halbwertszeit von 2 min zu verschwinden. Diese zurückbleibende Aufhellung entspricht im Gegensatz zu der zuerst auftretenden einer positiven Kerrkonstante.

Die Deutung dieser Erscheinung ist einfach. Durch Erwärmung der Zelle im Wechselfeld und den damit verbundenen Temperaturgradienten in der Flüssigkeit werden die Deckplatten der Zelle doppelbrechend, und zwar positiv. Von dieser konstanten oder vielmehr einer langsam einem Grenzwert zustrebenden positiven Doppelbrechung subtrahiert sich periodisch die durch das Wechselfeld erzeugte negative Doppelbrechung. Im Anfang ist die zusätzliche Doppelbrechung noch nicht vorhanden, man hat den normalen Effekt und das normale Streifensystem. Hat die zusätzliche Doppelbrechung etwa den halben Wert des Scheitelwertes der negativen erreicht, so tritt eine Streifenverdopplung ein, verbunden mit einem Absinken der Gesamthelligkeit. Zum Schluß überwiegt die positive Doppelbrechung; es resultiert ein reziprokes Streifensystem bei anscheinend größerer Aufhellung. Abgesehen von der scheinbaren Frequenzverdopplung sind dies genau die gleichen Erscheinungen, die Raman und Sirckar angeben. Da wir bei Oktylalkohol nur eine Relaxationszeit von 10^{-9} s messen, der von Raman und Sirckar beobachteten Erscheinung aber eine solche von 10^{-7} s entspricht, möchten wir es als sicher annehmen, daß Raman und Sirckar hier der Tücke des Objekts zum Opfer gefallen sind.

Zusammenfassung

Eine neue Methode der Trägheitsmessung beim Kerreffekt wird beschrieben, bei der als Analysator eine stroboskopisch beleuchtete, fortschreitende Ultraschallwelle dient. Einige Meßwerte werden angegeben. Das von Raman und Sirckar angeblich beobachtete Verschwinden des Kerreffekts von Oktylalkohol bei einer Wellenlänge von 32 m wird auf einen Meßfehler zurückgeführt.

(Eingegangen am 10. Oktober 1938)

Aussprache

P. Debye, Berlin-Dahlem: Darf ich aufmerksam machen auf die Arbeiten von Gutton im Journ. de Phys. **5** (1913), 206 und auf die Utrechter Dissertation von J. H. Tummers.

F. Horst Müller, Berlin-Siemensstadt: Bei der beschriebenen Versuchsanordnung wird die Dispersion nicht in absoluter Weise, sondern relativ zu einer etwaigen Dispersion vom Schwefelkohlenstoff bestimmt. Da auch der Kerreffekt beim dipollosen CS_2 auf einer Molekelorientierung beruht — die anisotrop polarisierbaren Molekeln stellen sich mit der Achse größter Polarisierbarkeit zum Feld parallel —, ist auch für den Kerreffekt von CS_2 eine Relaxation zu erwarten. Es erhebt sich deshalb die Frage, ob die Dispersion des „Vergleichs"-Stoffes CS_2 bei wesentlich anderen, höheren Frequenzen liegt oder nicht.

O. Maercks, Göttingen: Tatsächlich wurde bisher die Relaxationszeit von Schwefelkohlenstoff als klein, zumindest gegenüber der von Dipolstoffen, angenommen. Wir beabsichtigen aber, diese Frage mit der im Vortrag angedeuteten Absolutmethode zu untersuchen.

Reine Physik

Ferromagnetismus bei hochfrequenten Wechselfeldern

Von R. Becker, Göttingen

Mit 3 Abbildungen im Text

Inhalt. Drehungen und Wandverschiebungen bei der technischen Magnetisierung. — Das von Wirbelströmen erzeugte Gegenfeld als Reibungswiderstand. Zahlenmäßige Abschätzung der Reibung bei reversibeln und irreversibeln Vorgängen.

Seit den grundlegenden Arbeiten von Pierre Weiss wissen wir, daß Eisen bei Zimmertemperatur innerhalb kleiner Bezirke stets spontan magnetisiert ist. Die Richtung der spontanen Magnetisierung J_s wird bestimmt durch drei Faktoren: die kristallographische Anisotropie, die elastischen Verspannungen und die etwa von außen angelegte Feldstärke. Die pauschale Magnetisierung bei kleinen Feldern kommt entweder durch eine kleine Drehung von J_s in die Feldrichtung zustande, oder dadurch, daß zum Feld günstig gelegene Bezirke auf Kosten ihrer ungünstiger gelegenen Nachbarn wachsen (Wandverschiebungen). Bei magnetisch weichen Werkstoffen kommen auf dem ersten Abschnitt der Magnetisierungskurve praktisch nur Wandverschiebungen vor, da ein merkliches Herausdrehen aus der kristallographischen Vorzugslage erst bei Feldern von der Größenordnung 10 bis 100 Oersted erfolgt. Mit Hilfe dieses Bildes war es möglich, die wesentlichen Züge der Magnetisierungskurve sowie der ferromagnetischen Permeabilität quantitativ zu deuten.

Bei dieser Behandlung der Permeabilität mit Hilfe von Drehprozessen und Wandverschiebungen hat man sich in der Regel darauf beschränkt, die zu einem gegebenen Feld gehörigen Gleichgewichtslagen zu ermitteln. Dagegen wurde die Geschwindigkeit, mit welcher bei einer Feldänderung die geänderten Gleichgewichtslagen angenommen werden, meist außer Betracht gelassen. Damit setzen wir so langsame Feldänderungen voraus, daß die Einstellgeschwindigkeit des Gleichgewichts groß ist gegenüber der Änderungsgeschwindigkeit des Feldes. Nun wollen wir fragen: Wie schnell muß die Änderung des Feldes erfolgen, damit die ferromagnetischen Vorgänge „nicht mehr mitkommen"? Wir erwarten jedenfalls, daß bei immer weiter gesteigerter Frequenz des Magnetfeldes die ferromagnetische Permeabilität abnimmt, um schließlich den Wert $\mu = 1$ zu erreichen. Unsere Kenntnisse über diesen Abfall von μ bei ganz hohen Frequenzen sind leider äußerst lückenhaft. Bei den berühmten Versuchen von Hagen und Rubens über das Reflexionsvermögen von Metallen im langwelligen Ultrarot verhielten sich Eisen und Nickel so, als ob ihre Permeabilität 1 wäre. Das könnte man dahin deuten, daß bei einer Wellenlänge von 30 μ, also $\lambda = 30 \cdot 10^{-4}$ cm oder einer Wechselfrequenz von $\nu = 10^{13}\,s^{-1}$ die ferromagnetischen Vorgänge vollständig ausfallen. Andererseits folgt aus Versuchen mit kurzen elektrischen Wellen[1]), daß bis herab zu Wellen von etwa 3 m, d. h. also bis zu $\nu = 10^8\,s^{-1}$ die reversible Permeabilität noch praktisch unverändert ist. Das Übergangsgebiet liegt also in dem experimentell nur schwer zugänglichen Gebiet der Wellenlänge von der Größenordnung 1 cm. Neben den technischen Schwierigkeiten dieses Wellenlängenbereichs ist für die theoretische Bedeutung derartiger Versuche noch auf die beherrschende Rolle des Skineffektes hinzuweisen: Es ist grundsätzlich unmöglich, das Innere eines massiven Werkstoffstückes der Wirkung eines hochfrequenten Wechselfeldes auszusetzen. Die Eindringungstiefe δ, bis zu der das Feld auf den e-ten Teil abgeklungen ist, beträgt

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\omega\mu}}. \qquad (1)$$

Für Eisen mit $\mu = 100$ wird z. B.

λ	100 μ	1 cm	1 m
δ	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}

Bei noch kürzeren Wellen wird also nur eine Oberflächenschicht von einigen Atomlagen überhaupt vom Feld erreicht. Da aber Ferromagnetismus eine Eigenschaft der Materie en bloc und nicht der einzelnen Atome ist, so könnte der Wert $\mu = 1$ bei ganz kurzen Wellen auch dahin gedeutet werden, daß eine so dünne Schicht eben nicht mehr ferromagnetisch ist. Man hätte dann als kritische Größe nicht mehr die Zeit (Periodendauer), sondern die Länge (Eindringungstiefe) anzusehen.

Etwas günstiger liegen die Verhältnisse hinsichtlich der irreversiblen Bestandteile der Magnetisierung. Wir deuten diese Bestandteile durch kleine Barkhausen-Sprünge, die einen oder mehrere Bezirke durchlaufen und dazu natürlich eine endliche Zeit brauchen. In diesem Bilde ist zu erwarten, daß bei zunehmender Frequenz die irreversiblen Anteile eher ausfallen, als die reversiblen, nämlich dann, wenn die Periode des Wechselfeldes kleiner wird als die Laufzeit der Barkhausen-Sprünge. Diese Erwartung wird durch den Versuch[2]) vollkommen bestätigt. Sie kommt in der späteren Abb. 3 dadurch zum Ausdruck, daß der Anstieg von μ mit wachsendem Feld schon bei Wellen von etwa 40 m zum größten Teil ausbleibt.

Als wichtigste und zur Deutung der bisherigen Beobachtungen ausreichende Ursache für das Aus-

[1]) R. Michels, Ann. d. Phys. (5) **8** (1931), 877.
[2]) K. Kreielsheimer, Ann. d. Phys. (5) **17** (1933), 293.

fallen des Ferromagnetismus bei sehr hohen Frequenzen betrachten wir die mikroskopischen Wirbelströme, welche bei allen Drehungen und Wandverschiebungen in der Umgebung induziert werden, und deren Stärke der Geschwindigkeit der Magnetisierungsänderung proportional ist. Das von diesen Wirbelströmen erzeugte Magnetfeld ist stets so gerichtet, daß es die Magnetisierungsänderung, der es seine Entstehung verdankt, zu bremsen trachtet. Betrachten wir die Magnetisierung speziell unter dem Bild der Wandverschiebung, so erhalten wir für die Wandbewegung einen richtigen, der Geschwindigkeit proportionalen Reibungswiderstand, dessen Betrag dafür entscheidend ist, ob sie bei einer gegebenen Frequenz des äußeren Feldes noch mitkommt oder nicht. Das Auftreten dieser Bremsfeldstärke ist innig verknüpft mit der endlichen Ausdehnung der

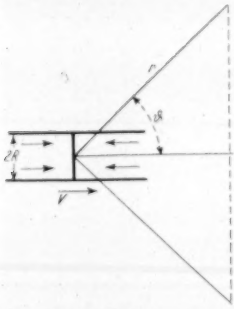


Abb. 1. Zur Berechnung des Bremsfeldes an einer mit der Geschwindigkeit v bewegten 180°-Wand

Weissschen Bezirke. Wir werden uns überzeugen, daß bei der aus anderen Versuchen bekannten Größe der Weissschen Bezirke dieser Wirbelstromeffekt ausreicht, um das Verschwinden des Ferromagnetismus bei extrem kurzen Wellen zumindest größenordnungsmäßig richtig zu beschreiben. Danach hat z. B. das Ausbleiben des Ferromagnetismus bei den Reflexionsversuchen von Hagen und Rubens nichts zu tun mit einer atomaren Trägheit in der Einstellung der einzelnen Spins; es ist vielmehr ein verhältnismäßig grobes, an die endliche Ausdehnung der homogen magnetisierten Bezirke geknüpftes Wirbelstromphänomen.

Zur Rechtfertigung dieser Behauptung brauchen wir einen quantitativen Ausdruck für das Bremsfeld der mikroskopischen Wirbelströme. Wir beschränken uns auf einen einfachen, stark schematisierten Fall, nämlich das Fortschreiten einer 180°-Wand innerhalb eines Weissschen Bezirkes von kreisförmigem Querschnitt mit dem Halbmesser R. Die Wand möge sich mit der Geschwindigkeit v in der Richtung der positiven x-Achse bewegen. Die durch ihre Bewegung innerhalb des leitenden Werkstoffes induzierten Wirbelströme erzeugen am Ort der Wand ein magnetisches Gegenfeld, dessen Betrag wir zunächst in roher Weise abschätzen wollen. Die Wand selbst bildet einen magnetischen Pol mit der Flächendichte $2 J_s$; sie führt somit im ganzen die magnetische Ladung

$$m = 2 J_s \pi R^2 .$$

Nach dem Coulombschen Gesetz erzeugt sie in Entfernungen, welche groß gegen R sind, ein radial von ihr ausgehendes Magnetfeld $\mathfrak{H}_1$ vom Betrage m/r^2. Durch Berechnung der zeitlichen Änderung des Flusses $\int \dot{\mathfrak{H}}\, df$ durch eine Kreisscheibe, welche durch die Polarkoordinaten r, ϑ gekennzeichnet ist, bekommt man für die zirkular verlaufende elektrische Feldstärke:

$$E = \frac{m\, v \sin\vartheta}{c\, r^2} .$$

Innerhalb des zwischen r und $r + dr$, sowie ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegenden Ringes fließt daher ein Ringstrom von der Stromstärke

$$J = \sigma E\, r\, dr\, d\vartheta .$$

Dieser erzeugt am Ursprung nach dem Biot-Savartschen Gesetz ein Magnetfeld in der negativen x-Richtung. Für das gesamte Bremsfeld erhält man

$$H_{br} = \frac{16\pi^2}{3} \frac{\sigma J_s R^2 v}{c^2} \int \frac{dr}{r^2} .$$

Die obere Grenze des Integrals nach r ist praktisch ∞. Hinsichtlich der unteren Grenze ist zu beachten, daß die ganze Betrachtung streng nur gilt für $r \gg R$. Wir setzen zum Zweck einer rohen Abschätzung die untere Grenze gleich R. D. h. wir rechnen so, als ob außerhalb einer Kugel vom Halbmesser R unsere magnetische Scheibe so wirkt, als wenn ihre ganze Ladung im Ursprung vereinigt wäre. Gleichzeitig vernachlässigen wir die Wirkung derjenigen Wirbelströme, welche innerhalb dieser Kugel fließen. Damit erhalten wir für das Bremsfeld den Wert

$$H_{br} = \frac{16\pi^2}{3} \frac{\sigma J_s R}{c^2} v .$$

Eine strenge Berechnung des Bremsfeldes hat natürlich auszugehen von den Maxwellschen Gleichungen. Wir denken uns die Magnetisierung $\mathfrak{J}(x, y, z, t)$ als Funktion des Ortes und der Zeit willkürlich vorgegeben. Dann ist das dadurch erzeugte $\mathfrak{E}$-$\mathfrak{H}$-Feld aus den Gleichungen

$$\operatorname{rot}\mathfrak{E} = -\frac{4\pi}{c}\dot{\mathfrak{J}} - \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}} \qquad \operatorname{div}\mathfrak{E} = 0$$

$$\operatorname{rot}\mathfrak{H} = \frac{4\pi}{c}\sigma\mathfrak{E} \qquad \operatorname{div}\mathfrak{H} = -4\pi \operatorname{div}\mathfrak{J}$$

zu berechnen. Nach Bildung der Rotation von

beiden Gleichungen erhält man mit der Abkürzung $\varkappa = \frac{c^2}{4\pi\sigma}$:

$$\left.\begin{aligned} \dot{\mathfrak{E}} - \varkappa \Delta \mathfrak{E} &= -\frac{c}{\sigma} \operatorname{rot} \mathfrak{J}, \\ \dot{\mathfrak{H}} - \varkappa \Delta \mathfrak{H} &= -4\pi \mathfrak{J} + \frac{c^2}{\sigma} \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{J}. \end{aligned}\right\} \quad (a)$$

Diese Gleichungen sind aber aus der Theorie der Wärmeleitung bekannt. Es bedeute u die Temperatur, $\varkappa$ die Temperaturleitfähigkeit eines unendlich ausgedehnten Mediums von der spezifischen Wärme 1 g cal/grad·cm³. Wird nun dem Element $dx\,dy\,dz$ in der Zeit dt die Wärmemenge $q(x, y, z, t)\,dx\,dy\,dz\,dt$ zugeführt, so gilt für den raumzeitlichen Verlauf von u die Gleichung

$$\dot{u} - \varkappa \Delta u = q. \quad (b)$$

Eine Partikularlösung von $u - \varkappa \Delta u = 0$, welche der Bedingung $\int u\,dV = 1$ genügt, lautet

$$u = \frac{1}{(4\pi\varkappa t)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4\varkappa t}}.$$

Daraus findet man leicht die allgemeine Lösung von (b):

$$\left.\begin{aligned} u(x, y, z, t) &= \int_{\tau=-\infty}^{t} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{(x-\xi)^2+(y-\eta)^2+(z-\zeta)^2}{4\varkappa(t-\tau)}}}{\{4\pi\varkappa(t-\tau)\}^{3/2}} \\ &\quad \cdot q(\xi, \eta, \zeta, \tau)\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,d\tau. \end{aligned}\right\} \quad (c)$$

Damit sind auch die Gleichungen (a) grundsätzlich gelöst. Diese strenge Methode wurde für den in Abb. 1 angedeuteten Fall zur Berechnung des Bremsfeldes im Zentrum der Scheibe durchgeführt. Dabei wurde bis auf eine kleine Änderung des Zahlenfaktors (8 an Stelle von $^{16}/_3$) das Ergebnis der obigen Abschätzung bestätigt. Nach dieser Methode wurde auch der Fall behandelt, daß die Wand bis zur Zeit $t = 0$ ruht und erst von da ab sich mit der Geschwindigkeit v bewegt. Dadurch konnte die Zeit berechnet werden, welche zum Aufbau des Bremsfeldes benötigt wird. Es ergab sich, daß diese Zeit wesentlich kleiner ist als die Perioden derjenigen Schwingungen, die wir nachher zu betrachten haben. Wir sind daher berechtigt, auch bei zeitlich veränderlichem Feld mit dem für den stationären Fall berechneten Reibungswiderstand zu arbeiten.

Wir legen unseren weiteren Betrachtungen den Ausdruck mit dem korrigierten Zahlenfaktor in der Form

$$H_{br} = -\Omega v; \qquad \Omega = 4\pi^2 |\Delta J| \frac{\sigma R}{c^2} \quad (1)$$

zugrunde, wobei wir den Faktor im Widerstandsgesetz zur Abkürzung mit Ω bezeichnet haben. $\Delta J = 2 J_s$ ist die Änderung der Magnetisierung in dem von der Wand überstrichenen Volumen.

Wir wollen nun überlegen, in welcher Weise sich die so ermittelte Bremsfeldstärke bei der Magnetisierung mit hochfrequenten Wechselfeldern bemerkbar machen muß. Dazu betrachten wir nacheinander die reversiblen und irreversiblen Wandverschiebungen.

Zur Berechnung des Wirbelstromeinflusses auf die reversible Permeabilität stellen wir uns vor, die Wand sei durch innere Spannungen in solcher Weise an ihre Gleichgewichtslage gebunden, daß zu einer Verschiebung um die Strecke x die Feldstärke $K x$ erforderlich ist. Durch K kennzeichnen wir also die Festigkeit der Gleichgewichtslage. Erfolgt nun die Verschiebung mit der endlichen Geschwindigkeit $v = \dot{x}$, so wirkt außer dem äußeren Feld H noch das Bremsfeld $-\Omega\dot{x}$, so daß die Verschiebung im ganzen gegeben ist durch

$$K x = H - \Omega \dot{x}.$$

Wechselt nun H periodisch mit der Zeit nach dem Gesetz $H = H_0 e^{i\omega t}$, so folgt für die Wandverschiebung mit der Abkürzung

$$\omega_1 = \frac{K}{\Omega}: \quad (2)$$

$$x = \frac{H_0 e^{i\omega t}}{K} \cdot \frac{1}{1 + i\frac{\omega}{\omega_1}}.$$

Man sieht, daß ω_1 die Bedeutung einer kritischen Frequenz für die reversible Magnetisierung besitzt. Für $\omega \ll \omega_1$ folgt die Wand dem magnetisierenden Feld quasistatisch. Für $\omega = \omega_1$ ist die Verschiebung der Wand um den Phasenwinkel 45° gegenüber dem Feld verzögert. Gleichzeitig hat sich ihr Betrag um den Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ verkleinert. Wächst ω über ω_1 hinaus, so geht der Phasenwinkel gegen 90° und der Betrag der Wandverschiebung gegen Null[3]. Da es uns hier nur auf eine rohe Abschätzung ankommt, kann man sagen, daß ω_1 diejenige Frequenz bedeutet, bei welcher ein Absinken der ferromagnetischen Permeabilität bemerkbar werden muß. Zum Zweck einer zahlenmäßigen Aussage müssen wir noch K durch beobachtbare Größen ersetzen. Nach Definition ist

$$x = \frac{1}{K} H$$

die statisch durch ein Feld H bewirkte Wandverschiebung. Wir wollen speziell 90°-Wände annehmen. Dann ändert sich in dem von der Wand

[3]) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. (5) **11** (1931), 406, schlägt vor, der Verzögerung der Magnetisierung durch Einführung einer „magnetischen Leitfähigkeit" in die Maxwellschen Gleichungen Rechnung zu tragen. Offenbar läßt sich auch unser Resultat formal in dieser Weise beschreiben.

überstrichenen Volumen die Magnetisierung um J_s. Also ist $J_s x$ die von 1 cm² Wandfläche erzeugte Änderung des magnetischen Moments. Wir haben noch zu ermitteln, wieviel cm² Wandfläche in 1 cm³ enthalten sind. Betrachten wir die Weissschen Bezirke als würfelförmig mit der Kantenlänge l, so enthält der Kubikzentimeter $1/l^3$ Bezirke. Auf jeden entfällt die Oberfläche $3\,l^2$, so daß wir im cm³ im ganzen $3/l$ cm² Oberfläche haben. Sehen wir alle diese Oberflächen als elastisch verschiebbar an, so haben wir also je cm³ die Magnetisierung

$$\frac{3\,J_s}{l}\,x = \frac{3\,J_s}{K\,l}\,H\,.$$

Hier hat also der Faktor bei H die Bedeutung der Suszeptibilität χ. Daraus ergibt sich der gesuchte Ausdruck für K:

$$K = \frac{3\,J_s}{\chi\,l}\,. \tag{3}$$

Unser Wert für Ω ist berechnet für Wände mit kreisförmiger Begrenzung vom Halbmesser R. Wir werden keinen großen Fehler machen, wenn wir für quadratische Wände mit der Kantenlänge l R durch $l/2$ ersetzen, also schreiben

$$\Omega = 2\,\pi^2\,J_s\,\frac{l\,\sigma}{c^2}\,. \tag{4}$$

Für die kritische Kreisfrequenz $\omega_1 = 2\,\pi\,\nu_1$ haben wir somit

$$\omega_1 \approx \frac{3}{2\,\pi^2}\cdot\frac{c^2}{\sigma\,\chi\,l^2}\,. \tag{5}$$

Setzen wir hier als Werte für Eisen $\frac{c^2}{\sigma} = 10^4$, ferner $\chi = 10$, so bleibt als unsicherste Größe die Ausdehnung l der Weissschen Bezirke. Nach den Versuchen über Barkhausen-Sprünge würde aus der Größe der gleichzeitig umklappenden Bezirke etwa $l = 10^{-2} \ldots 10^{-3}$ cm folgen. Es ist aber anzunehmen, daß bei solchen Versuchen kleine Lawinen von umklappenden Bezirken gleichzeitig gemessen werden, daß also l in Wirklichkeit erheblich kleiner sein wird. Setzen wir daher $l = 10^{-4}$ cm, so erhalten wir mit den angegebenen Zahlen

$$\nu_1 = 2 \cdot 10\ \mathrm{s}^{-1}$$

entsprechend einer Wellenlänge von

$$\lambda_1 = 15\ \mathrm{cm}\,.$$

Mit $l = 10^{-3}$ cm würde man statt dessen 15 m bekommen, im Widerspruch mit den Versuchen Michels, welcher bei 3 m-Wellen noch praktisch die normale Permeabilität beobachtete. Neuerdings wurden von Lindman[4]) Messungen mitgeteilt, nach welcher tatsächlich bei Wellen unterhalb 50 cm Wellenlänge ein steiler Absturz der Permeabilität beginnt. Da aber diese Arbeit noch Einwänden ausgesetzt ist, möchten wir sie vorerst nicht als Stütze für unsere Betrachtung heranziehen, obwohl ihr Ergebnis sich mit unserer Abschätzung in vorzüglicher Übereinstimmung befindet. Vorerst kann man nur sagen, daß wir eine plausible Abschätzung der Grenzfrequenz erhalten haben. Von besonderem Interesse ist, daß Messungen über die Permeabilität bei hohen Frequenzen zu einer ganz neuen Aussage über die Ausdehnung der Weissschen Bezirke führen.

Die Wirkung der Bremsfeldstärke Ωe auf die irreversiblen Magnetisierungsvorgänge wollen wir in folgender Weise abschätzen. Als Elementarvorgang der irreversiblen Magnetisierung betrachten wir einen Barkhausen-Sprung, bei dem eine Wand von der Querdimension l eine Strecke l' hemmungslos durchlaufen kann, solange man von dem Bremsfeld absieht. Wegen dieses

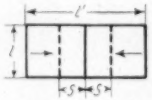


Abb. 2. Die Amplitude s einer „Barkhausen-Wand" bei einem hochfrequenten Wechselfeld

Bremsfeldes kann ihre Geschwindigkeit $\dot{x}$ jedoch höchstens so groß werden, daß die Reibungskraft $\dot{x}\,\Omega$ gleich der inneren Feldstärke H wird. Setzen wir ein Wechselfeld $H\cos\omega t$ voraus, so würde also die Bewegung einer völlig freien Wand beschrieben werden durch

$$\Omega\,\dot{x} = H\cos\omega\,t\,,$$

oder

$$x = \frac{H}{\omega\,\Omega}\sin\omega\,t + \mathrm{const}\,.$$

D. h. die Wand würde mit der Amplitude

$$s = \frac{H}{\omega\,\Omega}$$

hin und her oszillieren. In Wirklichkeit ist ihre Bewegung jedoch durch „Anschläge" bei $x = 0$ und $x = l'$ begrenzt. Für das Zustandekommen des Barkhausen-Sprunges ist es somit entscheidend, ob s größer oder kleiner als l' ist. Im Fall $s > l'$ kommt der Sprung voll zur Wirkung. Wenn aber s kleiner als l' wird, so wird nur der Bruchteil

$$\frac{s}{l'} = \frac{H}{\omega\,\Omega\,l'} \tag{6}$$

des bei langsamer Feldänderung auftretenden irreversiblen Vorganges wirksam werden. Wir können also wieder eine kritische Frequenz angeben durch

$$\omega_2 = \frac{H}{\Omega\,l'}\,,$$

[4]) Karl F. Lindman, ZS. f. techn. Phys. **19** (1938), 158.

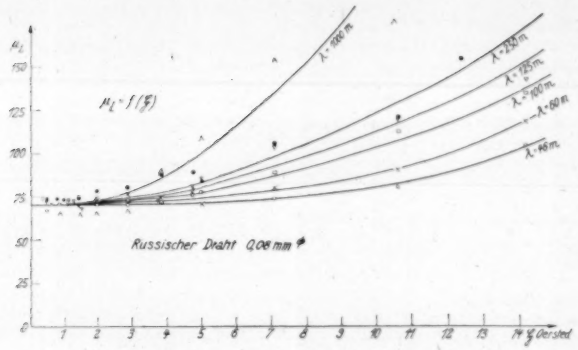


Abb. 3. Abhängigkeit der Permeabilität von der Feldstärke bei verschiedenen Wellenlängen nach Kreielsheimer. Anstieg von μ mit wachsendem Feld bedeutet zunehmende Beteiligung der irreversibeln Prozesse

mit der Bedeutung, daß bei Frequenzen oberhalb ω_2 die irreversiblen Vorgänge nicht mehr voll zur Entwicklung kommen. Mit dem Wert (4) für Ω ergibt sich

$$\omega_2 = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \frac{H}{J_s} \cdot \frac{c^2}{\sigma l l'} \quad . \qquad (7)$$

für die kritische Frequenz der irreversiblen Vorgänge. Wir vergleichen ω_2 mit der durch (5) gegebenen kritischen Frequenz ω_1 für reversible Vorgänge. Für unsere Abschätzung wird man $l \approx l'$ setzen dürfen. Dann ergibt sich für das Verhältnis beider Frequenzen

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} \approx 3 \cdot \frac{J_s H}{\chi} \quad .$$

Mit $J_s = 1700$, $\chi = 10$ also etwa

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{500}{H} \quad .$$

Auf die genauen Zahlenwerte ist bei dieser rohen Abschätzung natürlich kein besonderer Wert gelegt. Immerhin können wir schließen, daß bei Feldern von einigen Oersted größenordnungsmäßig $\omega_1 \approx 100\,\omega_2$ ist. D. h. die irreversiblen Vorgänge fallen bereits bei etwa 100mal längeren Wellen aus als die reversible Magnetisierung.

Legt man speziell unsere obige Abschätzung für $\lambda_1 = 15$ cm zugrunde, so würde man $\lambda_2 \approx \frac{75}{H}$ m erwarten, also ein Zurückbleiben der irreversiblen Magnetisierung bei 75, 25, 15 m Wellenlänge für $H = 1, 3, 5$ Oersted. Qualitativ wird diese Prognose aufs beste bestätigt durch die in Abb. 3 wiedergegebenen Messungen von Kreielsheimer[5]). Ein ähnliches Kurvenbild wurde von M. Wien[6]), allerdings ohne Angaben über meßtechnische Einzelheiten, mitgeteilt. — Eine weitere Konsequenz der Formel (6) sei noch besonders hervorgehoben. Ändert man bei fester Amplitude H des äußeren Feldes seine Wellenlänge, so sollte nach (6) im Bereich $s < l'$ der Bruchteil s/l' der mitgehenden irreversiblen Vorgänge proportional mit der Wellenlänge anwachsen. Diese Voraussage findet man in der angegebenen Figur von Kreielsheimer recht gut bestätigt, wenn man etwa die irreversiblen Anteile von μ bei $H = 10$ Oersted und verschiedenen Wellenlängen vergleicht.

[5]) K. Kreielsheimer, a. a. O.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß man allein durch Berücksichtigung der Wirbelstrombremsung größenordnungsmäßig die richtige kurzwellige Grenze der ferromagnetischen Phänomene errechnen kann.

[6]) M. Wien, Phys. ZS. **33** (1932), 173.

(Eingegangen am 23. September 1938)

Versuche über reversible und irreversible Wandverschiebungen zwischen antiparallel magnetisierten Weissschen Bezirken

Von M. Kersten[1]), Berlin-Siemensstadt

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske AG)

Mit 3 Abbildungen im Text

Inhalt. 1. Einleitung. 2. Aufgabenstellung. 3. Versuchsanordnung. 4. Versuchsergebnisse. 5. Zusammenfassung.

1. Einleitung

Die Hystereseschleife ferromagnetischer Stoffe kommt zustande durch Überlagerung reversibler und irreversibler Änderungen der Magnetisierung unter dem Einfluß eines magnetisierenden Feldes. Diese Magnetisierungsänderungen sind auf zwei verschiedenartige Elementarvorgänge zurückgeführt worden, die kurz als „Drehungen" und als „Wandverschiebungen" bezeichnet werden[2]).

[1]) Nach Versuchen gemeinsam mit P. Gottschalk.

[2]) Vgl. R. Becker, Probleme der technischen Magnetisierungskurve, Berlin (1938); dort weiteres Schrifttum.

Die Magnetisierung ändert sich in bestimmten Fällen durch „Drehung", indem der Vektor der spontanen Magnetisierung eines Weissschen Elementarbereiches bei einer Änderung der Feldstärke gedreht wird. In anderen Fällen beruht die Änderung der Magnetisierung auf einer „Wandverschiebung", d. h. die Grenzschicht zwischen zwei benachbarten Weissschen Bereichen wird bei steigender Feldstärke so verschoben, daß der Bereich, dessen spontane Magnetisierung den kleineren Winkel mit der Feldrichtung bildet, auf Kosten des Nachbarbereiches anwächst. Längs einer Hystereseschleife kommen im allgemeinen sowohl Drehungen als auch Wandverschiebungen vor. Auf die Fragen, wann der eine und wann der andere Elementarvorgang auftritt, und in welchen Fällen sich beide Elementarvorgänge überlagern, brauchen wir hier nicht noch einmal einzugehen.

Die Versuche, über die im folgenden berichtet wird, betreffen den Vorgang der reversiblen und irreversiblen Wandverschiebungen zwischen antiparallel magnetisierten Bereichen. Es handelt sich in diesem Falle um die sogenannten „180°-Wandverschiebungen", während die „90°-Wandverschiebungen" zwischen Nachbarbereichen mit 90° Richtungsunterschied der spontanen Magnetisierung im folgenden ganz außer Betracht gelassen werden. Es sei nur kurz daran erinnert, daß die 90°-Wandverschiebungen vorwiegend für die Deutung der reversiblen Permeabilität, die 180°-Wandverschiebungen für die Deutung der Barkhausen-Sprünge und der Koerzitivkraft maßgebend sind[3]).

2. Aufgabenstellung

Ein Ferromagnetikum, dessen sämtliche Weissschen Bezirke nur parallel oder antiparallel zum magnetisierenden Feld ausgerichtet sind, läßt sich versuchsmäßig fast ideal verwirklichen. Dieser Zustand wird nach F. Preisach[1]) am einfachsten dadurch hergestellt, daß Drähte aus einer Eisen-Nickellegierung mit positiver Längsmagnetostriktion einer hinreichend starken Zugspannung unterworfen werden. Bei dieser homogenen Verspannung ergeben solche Drähte eine fast streng rechteckförmige Hystereseschleife, bei der die Magnetisierung in einem einzigen großen Barkhausen-Sprung verläuft.

Bei unseren Versuchen haben wir uns die Aufgabe gestellt, an Drähten mit einer derartigen rechteckförmigen Hystereseschleife den Zusammenhang zwischen den reversiblen und den irreversiblen Wandverschiebungen bzw. zwischen der Anfangspermeabilität und der Koerzitivkraft zu untersuchen und die Meßergebnisse mit bekannten theoretischen Befunden zu vergleichen. Wegen der maßgebenden Bedeutung der mechanischen Eigenspannungen für diese Vorgänge haben wir den Betrag der Eigenspannungen auch bei diesen Versuchen durch plastische Verformung des zunächst rekristallisierten Werkstoffes variiert.

Es erscheint angebracht, unseren Versuchsergebnissen einige bekannte theoretische Zusammenhänge voranzustellen. Zu diesem Zweck zeigt Abb. 1 in schematischer Vereinfachung die Magnetisierungsvorgänge im gespannten Draht mit rechteckförmiger Hystereseschleife.

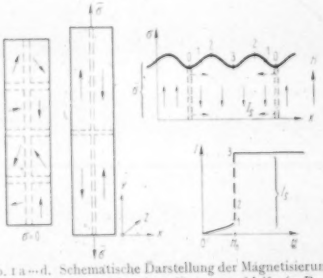


Abb. 1a—d. Schematische Darstellung der Magnetisierungsvorgänge bei rechteckförmiger Hystereseschleife (z. B. für eine Eisen-Nickellegierung mit 60 v. H. Ni bei hinreichend starker Zugspannung σ in der Richtung des magnetisierenden äußeren Feldes H)

Abb. 1a soll andeuten, wie in einem polykristallinen Draht vor Anlegen der Zugspannung σ die spontane Magnetisierung der Elementarbereiche statistisch über alle Raumrichtungen verteilt ist. An jeder Stelle des Ferromagnetikums ist eine solche Magnetisierungsrichtung durch Kristallanisotropie und Eigenspannungen energetisch begünstigt. Die Übergangsschichten zwischen benachbarten Weissschen Bezirken, die von Bloch theoretisch untersuchten „Wände"[4]), sind in Abb. 1a durch Strichelung gekennzeichnet. Abb. 1b stellt den gleichen Draht nach Anlegen der Zugspannung σ dar. Infolge der einheitlichen Ausrichtung der spontanen Magnetisierung in der Zugrichtung sind jetzt nur noch Wände zwischen gegenmagnetisierten Bereichen, also 180°-Wände vorhanden. Im jungfräulichen Ausgangszustand kommen natürlich die beiden antiparallelen Richtungen im Durchschnitt gleich oft vor, so daß nach außen hin keine resultierende Magnetisierung bemerkbar wird.

In diesem jungfräulichen Zustand (Abb. 1b) sind die Wände an bestimmte stabile Gleichgewichtslagen elastisch gebunden, aus denen sie

[3]) Daß umgekehrt auch 180°-Wandverschiebungen zur reversiblen Permeabilität und 90°-Wandverschiebungen zu den Barkhausen-Sprüngen beitragen können, ist hier zunächst nicht wesentlich. (Zur Abkürzung wird hier von „90°-Wandverschiebungen" gesprochen, obwohl zu dieser Gruppe von Vorgängen grundsätzlich alle Wandverschiebungen zwischen Bezirken mit nicht 180° Richtungsunterschied gehören.)

[4]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **74** (1932), 295.

erst durch ein endliches magnetisierendes Feld herausgedrückt werden können. Die stabilen Ausgangslagen der Wände sind im wesentlichen durch die räumliche Verteilung der Eigenspannungen vorgegeben. Da die freie Oberflächenenergie der Wände nach Bloch und Kondorski proportional $\sqrt{\sigma}$ ist[5]), befinden sich die Wände bei Abwesenheit eines äußeren Feldes an den Stellen des Drahtes im stabilen Gleichgewicht, wo die örtlichen Schwankungen der Zugspannung σ Minima durchlaufen. Solche örtlichen Schwankungen rühren her von den stets vorhandenen Eigenspannungen[6]), die sich dem homogenen Zug σ überlagern.

Abb. 1c soll in modellmäßiger Vereinfachung andeuten, in welcher Weise die 180°-Wandverschiebungen vom jungfräulichen Zustand aus bei stetig wachsendem Feld ablaufen. Als einfachste Annahme werden sinusförmige Schwankungen um die durchschnittliche Zugspannung $\bar{\sigma}$ zugrundegelegt. Ein so weitgehend vereinfachtes ebenes Modell genügt zum Veranschaulichen der Vorgänge. Bis zu einem gewissen Grade eignet es sich nach früheren Erfahrungen auch für zahlenmäßige Abschätzungen an Stelle einer allgemeineren räumlichen Spannungsverteilung.

Im jungfräulichen Ausgangszustand befinden sich an einzelnen Stellen mit minimaler Zugspannung σ (Punkte o in Abb. 1c) Blochsche Wände im stabilen Gleichgewicht. Dabei ist im allgemeinen nicht zu erwarten, daß alle vorhandenen Spannungsminima mit Blochschen Wänden besetzt sind. Die Ausdehnung eines Weissschen Bezirkes wird oft wesentlich größer sein, als der Abstand zweier benachbarter Spannungsminima. In Abb. 1c sind daher auch nicht an allen Spannungsminima Wände angedeutet.

Sobald in der Zugrichtung ein stetig zunehmendes magnetisierendes Feld H wirkt, bewegen sich die Wände von den Ausgangslagen o (Abb. 1c) zunächst reversibel bis zu den Stellen 1 (Abb. 1c), wo bei der sogenannten „kritischen" Feldstärke H_0 der Höchstbetrag des Spannungsgradienten $\partial\sigma/\partial x$ erreicht wird. Bei dieser kritischen Feldstärke setzt der Barkhausen-Sprung ein, d. h. die Wände durchlaufen den Bereich $1\cdots2\cdots3$ (Abb. 1c) irreversibel unter Entwicklung von Wirbelstromwärme. Die entsprechende Magnetisierungskurve (Neukurve, jungfräulicher Ast) unseres einfachen Modelles zeigt Abb. 1d mit den gleichen Zustandskennziffern o, 1, 2, 3.

Die reversible Wandverschiebung bei kleinen Feldstärken, also in der Umgebung der Ausgangslagen o, ergibt eine bestimmte Anfangssuszeptibilität $\varkappa_a = \left(\frac{dJ}{dH}\right)_{H\to 0}$. Diese Anfangssuszeptibilität müßte um so größer werden, je „flacher" die Spannungsminima verlaufen und je weiter die Wände infolgedessen durch ein bestimmtes Feld fortbewegt werden können. Ferner leuchtet ohne weiteres ein, daß bei sonst gleichen Verhältnissen größere Anfangssuszeptibiltäten erwartet werden müßten, wenn ein größerer Anteil der vorhandenen Spannungsminima wirklich mit Blochschen Wänden besetzt ist, deren Verschiebung einen Beitrag zur gesamten Magnetisierungsänderung liefern kann.

Da die kritische Feldstärke des Barkhausen-Sprunges dem Spannungsgradienten proportional ansteigt, also bei einer Verflachung der Spannungsminima abnimmt, muß man bei unserem einfachen ebenen Modell mit sinusförmigen Spannungsschwankungen von vornherein erwarten, daß die Anfangssuszeptibilität $\varkappa_a$ der kritischen Feldstärke H_0 umgekehrt proportional ist. Tatsächlich liefert eine bereits an anderen Stelle mitgeteilte Rechnung[7]) für unser einfaches Modell die Beziehung

$$\varkappa_a = \left(\frac{dJ}{dH}\right)_{H\to 0} = \frac{\alpha}{\pi}\cdot\frac{J_s}{H_0}, \qquad (1)$$

wobei J_s die (technische) Sättigungsmagnetisierung, also den Betrag der spontanen Magnetisierung bei der Versuchstemperatur bedeutet. Die Besetzungszahl α ($\leqq 1$) gibt den Bruchteil der mit Blochschen Wänden besetzten Spannungsminima an, bezogen auf alle vorhandenen Spannungsminima, d. h. die Zahl der vorhandenen Blochschen Wände, bezogen auf die höchstmögliche Zahl der Wände. Da $\varkappa_a$, J_s und H_0 unmittelbar gemessen werden können, liefert (1) einen Weg zur Bestimmung der Besetzungszahl α. Bei voller Besetzung aller Spannungsminima mit Wänden ($\alpha = 1$) ergibt unser Modell die höchstmögliche Anfangssuszeptibilität

$$\varkappa_a = \frac{1}{\pi}\cdot\frac{J_s}{H_0}. \qquad (1a)$$

Der Zahlenfaktor $1/\pi$ rührt her von der speziellen Annahme sinusförmiger Spannungsschwankungen gleicher Amplitude und Wellenlänge. In Wirklichkeit bestehen natürlich niemals so einfache Verhältnisse; Amplituden und Wellenlängen der Spannungsschwankungen werden in bestimmter Weise statistisch verteilt sein und an Stelle einer ebenen Spannungsverteilung wird eine allgemeinere räumliche vorliegen. Infolgedessen ist zu erwarten daß längs des jungfräulichen Astes der rechteckförmigen Hystereseschleife an Stelle der einen kritischen Feldstärke H_0 viele verschiedene kritische Feldstärken auftreten, bei denen mehr oder

[5]) Vgl. Anm. 4 und E. Kondorski, Sowjet Phys. **11** (1937), 597.

[6]) Unter dem Begriff „Eigenspannungen" sind hier verschiedene Abweichungen vom „idealen" Gitteraufbau, also sowohl homogene Verzerrungen in größeren Bereichen, als auch feindisperse Störungen zusammengefaßt.

[7]) M. Kersten, vgl. Anm. 2, dort S. 63.

weniger kleine Barkhausen-Sprünge erscheinen. Der Höchstwert dieser verschiedenen kritischen Feldstärken der Neukurve ist dabei ungefähr identisch mit der von Sixtus und Tonks definierten kritischen Feldstärke H_0, die mindestens zum Ablauf des großen Barkhausen-Sprunges der Rechteckschleife benötigt wird. Diese Feldstärke H_0 reicht gerade aus, die Blochschen Wände über die größten Spannungsgradienten des Werkstoffes hinwegzuschieben.

Die Beziehung (1) verliert natürlich für die praktisch stets vorhandene statistische Verteilung der Spannungsschwankungen ihre strenge Gültigkeit. Trotzdem wird (1) eine rohe Abschätzung der Besetzungszahl α ermöglichen. Setzt man für eine solche Abschätzung an Stelle eines Mittelwertes der einzelnen verschiedenen kritischen Feldstärken der Neukurve deren Höchstwert H_0 im Sinne von Sixtus und Tonks in (1) ein, so erhält man zur Abschätzung der Besetzungszahl die Beziehung

$$\alpha \lessapprox \frac{\pi \cdot \varkappa_a \cdot H_0}{J_s} . \qquad (2)$$

Aus den unmittelbar gemessenen Größen J_s, $\varkappa_a$ und H_0 ergibt sich nach (2) also eine Zahl, die für den untersuchten Werkstoffzustand ungefähr die obere Grenze der Besetzungszahl darstellt. Die wirklich vorhandene Besetzungszahl wird je nach der Verteilung der Eigenspannungen mehr oder weniger nahe an diese Grenze herankommen.

Das Ziel unserer Versuche, auf die wir nun näher eingehen wollen, bestand darin, an einem geeigneten Werkstoff unter möglichst sauberen Versuchsbedingungen die Größen J_s, $\varkappa_a$ und H_0 bei verschiedenen Eigenspannungszuständen zu messen und aus den Meßergebnissen nach (1) bzw. (2) die Besetzungszahl α der Blochschen Wände abzuschätzen. Im Schrifttum finden sich unseres Wissens noch keine zusammengehörigen Meßwerte von $\varkappa_a$ und H_0. Die Anfangssuszeptibilität $\varkappa_a$ und die Neukurve bei streng rechteckförmiger Hystereseschleife sind anscheinend bisher im jungfräulichen Ausgangszustand noch nicht untersucht worden[8]).

Von besonderem Belang erschien uns die Lösung der Frage, ob die Anfangssuszeptibilität im jungfräulichen Zustand, d. h. vor irgendwelcher magnetischen Behandlung des Werkstoffes, merklich abweicht von der Anfangssuszeptibilität nach der technischen Entmagnetisierung im Wechselfeld. Hiermit gleichbedeutend ist die Frage, ob im jungfräulichen Zustand eine andere Verteilungsdichte (Besetzungszahl α) der Blochschen Wände vorhanden ist als nach dem groben magnetischen Schütteln durch die Entmagnetisierung.

Eine gewisse allgemeine Bedeutung kommt derartigen Untersuchungen über reine 180°-Wandverschiebungen insofern zu, als sie Aufschluß darüber geben können, ob die 180°-Wandverschiebungen neben den 90°-Wandverschiebungen noch merklich zur Anfangspermeabilität der normalen technischen Werkstoffe beitragen können. Es sei nur kurz erwähnt, daß diese Frage eng verknüpft ist mit der sogenannten Instabilität der Pupinspulen gegenüber starken Gleichstromstößen.

3. Versuchsanordnung

Unsere Versuche wurden durchgeführt an Drähten mit 0,5 mm Durchmesser und 600 mm Länge aus einer Eisen–Nickellegierung mit 60 v. H. Nickel. Diese Legierung eignet sich in verschiedener Hinsicht zur Erzeugung und Beobachtung von rechteckförmigen Hystereseschleifen besser als die früher für diesen Zweck benutzten Legierungen anderer Zusammensetzung. Dies dürfte mindestens teilweise damit zusammenhängen, daß die von uns verwendete Legierung nach F. Lichtenberger[9]) keine merkliche Anisotropie der Magnetostriktion aufweist. Diese Eigenschaft ist auch von besonderem Vorteil für zahlenmäßige Vergleiche der Versuchsergebnisse mit irgendwelchen theoretischen Beziehungen, die bisher im allgemeinen immer unter der vereinfachenden Annahme isotroper Sättigungsmagnetostriktion abgeleitet worden sind.

Die Versuchsdrähte wurden 2 h bei 1050°C in Wasserstoff geglüht, langsam (10 grad/min) auf 800° und dann im kalten Teil des Ofens in Wasserstoff schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Glühbehandlung lieferte extrem kleine „kritische" Feldstärken H_0 (bis 0,01 Örsted).

Um den jungfräulichen Zustand der Drähte nicht durch Magnetisierung im Erdfeld vorzeitig zu verlieren, haben wir die Drähte während und nach der Glühbehandlung in ein dickwandiges Eisenrohr (18/24 mm Durchmesser) eingeschlossen. Aus diesem Eisenrohr wurden sie in die Feldspule „eingefädelt", nachdem das Eisenrohr und die Feldspule lotrecht zum Erdfeld ausgerichtet waren. Die ballistische Nachprüfung ergab beim Einfädeln im Höchstfall etwa 500 Gauss „Anfangsmagnetisierung". Nach unseren Versuchsergebnissen weicht selbst dieser Höchstbetrag im Vergleich zur Sättigung (etwa 15000 Gauss) nicht so weit vom jungfräulichen Zustand ab, daß er die Anfangssuszeptibilität merklich beeinflussen könnte.

Nach dem Einfädeln einer Drahtprobe in die Feldspule und die mit einem „Super"-Galvanometer verbundene „Sekundär"-Spule (80 mm lang, 40000 Windungen) wurde die Anfangssuszeptibilität in üblicher Weise ballistisch gemessen. Die höchste Empfindlichkeit betrug dabei 6 Gauss/mm

[8]) Im entmagnetisierten Zustand hat bereits Preisach an der Fe-Ni-Legierung „Permalloy" die Anfangssuszeptibilität bei angenähert rechteckförmiger Hystereseschleife gemessen [Phys. ZS. **33** (1932), 921].

[9]) F. Lichtenberger, Ann. d. Phys. (5) **15** (1932), 69.

Skalenausschlag bei 0,5 mm Drahtdurchmesser, die Meßgenauigkeit für die Anfangssuszeptibilität $\varkappa_a$ ungefähr ± 5 v. H. Um die Messung für jede Zugspannung σ stets wieder im jungfräulichen Zustand beginnen zu können, mußte zunächst für jede Zugspannung eine neue gleichbehandelte Drahtprobe benutzt werden.

Außer der Anfangssuszeptibilität im jungfräulichen Zustand wurden jeweils die Neukurve, die Hystereseschleife und — im Sinne von Sixtus und Tonks — die kritische Feldstärke H_0 und die Startfeldstärke H_s gemessen[10]), ferner zum Vergleich die Anfangssuszeptibilität $\varkappa_a$ im entmagnetisierten Zustand. Zur einwandfreien Entmagnetisierung im Wechselfeld wurde der Draht stets vorübergehend ganz von der Zugspannung entlastet. Durch mehrfache Wiederholungen sämtlicher im folgenden wiedergegebenen Messungen an gleichbehandelten Drahtproben wurde die befriedigende Wiederholbarkeit aller Meßergebnisse sichergestellt.

4. Versuchsergebnisse

Unsere wesentlichsten Befunde sind in den Abb. 2 und 3 zusammengefaßt. Wir beschränken uns hier auf den Teil unserer Ergebnisse, der die Abschätzung der Besetzungszahl α nach der Beziehung (2) betrifft. Auf weitere Ergebnisse unserer Versuche soll später an anderer Stelle näher eingegangen werden.

Abb. 2 zeigt zunächst eine gemessene Hystereseschleife mit dem jungfräulichen Ast. Der Bereich

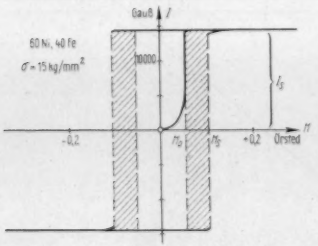


Abb. 2. Neukurve und Hystereseschleife, gemessen an Drähten aus einer Eisen-Nickellegierung mit 60 v. H. Ni im rekristallisierten Zustand unter der Zugbelastung $\sigma = 15$ kg/mm². Die „kritische" Feldstärke H_0 und die „Startfeldstärke" H_s (im Sinne von Sixtus und Tonks) begrenzen den Feldstärkenbereich, in dem der große Barkhausen-Sprung durch „künstliche Keime" ausgelöst werden kann

zwischen der kritischen Feldstärke H_0 und der Startfeldstärke H_s, in dem die großen Barkhausen-Sprünge durch künstliche Keime willkürlich ausgelöst werden können, ist in Abb. 2 durch Schraffur hervorgehoben. Die Gestalt der gemessenen Neukurve entspricht durchaus den ober erläuterten theoretischen Vorstellungen.

In Abb. 3 sind in Abhängigkeit von der Zugspannung σ folgende gemessenen Größen aufgetragen: die Anfangssuszeptibilität $\varkappa_a$, die kritische

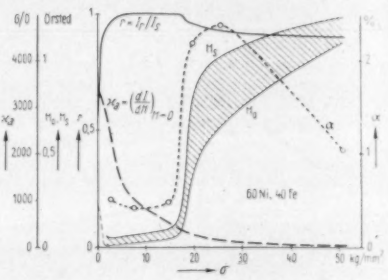


Abb. 3. Einige magnetische Eigenschaften der Eisen-Nickellegierung mit 60 v. H. Ni unter der Zugbelastung σ bei rekristallisiertem Ausgangszustand; Anfangssuszeptibilität $\varkappa_a$, kritische Feldstärke H_0, Startfeldstärke H_s, bezogene Remanenz r, Besetzungszahl α [abgeschätzt aus Gl. (2)]

Feldstärke H_0, die Startfeldstärke H_s und die auf die Sättigung (14 500 Gauss) bezogene Remanenz $r = \frac{J_r}{J_s}$. Außerdem enthält Abb. 3 den nach (2) geschätzten Höchstwert $\alpha \approx \frac{\pi \cdot \varkappa_a \cdot H_0}{J_s}$ der Besetzungszahl der Wände. Die einzelnen Meßpunkte, die kaum merklich aus den eingezeichneten Kurven herausfallen, sind in Abb. 3 nicht eingetragen, um die Übersichtlichkeit nicht zu stören.

In Abb. 3 ist die Streckgrenze der Versuchsdrähte bei etwa $\sigma = 17$ kg/mm² deutlich ausgeprägt. Unter dieser Spannung verhalten sich alle gemessenen Größen bei zu- und abnehmender Spannung nahezu elastisch, über der Streckgrenze tritt plastische Verformung ein, bei abnehmender Zugspannung werden also dann nicht mehr die früher bei gleicher Spannung σ gemessenen Werte erreicht. Die durch die plastische Verformung erzeugten Eigenspannungen erhöhen die kritische Feldstärke H_0 von ihrem Tiefstwert 0,01 Örsted bei $\sigma = 2$ kg/mm² auf 1,1 Örsted bei $\sigma = 50$ kg/mm², also um mehr als das Hundertfache. Im gleichen Spannungsbereich fällt die Anfangssuszeptibilität von $\varkappa_a \approx 2500$ G/Ö auf 45 G/Ö, also etwa auf $^1/_{50}$ ab. Der Verlauf der Remanenz r über der Zugspannung zeigt, daß im elastischen Spannungsbereich etwa zwischen 4 und 17 kg/mm² eine vollständige Aufrichtung der Hystereseschleife ($r = 1$) erreicht wird, während bei höheren Zugspannungen

[10]) Vgl. Anm. 2. H_0 ist die zum Ablauf des großen Barkhausen-Sprunges notwendige Mindestfeldstärke, H_s ($> H_0$) die Feldstärke, bei der dieser große Sprung von selbst, d. h. ohne Auslösung durch einen künstlichen Keim, startet.

infolge der plastischen Verformung merkliche Abweichungen von der Rechteckform auftreten ($r < 1$).

Unsere Vermutung, daß zwischen $\varkappa_a$ im jungfräulichen Zustand und $\varkappa_a$ im entmagnetisierten Zustand ein wesentlicher Unterschied bestehen könnte, hat sich an den bisher untersuchten Drahtproben der obengenannten Legierung bei unserer Meßgenauigkeit (etwa $\pm$ 5 v. H.) nicht bestätigt. Nach dieser Feststellung haben wir einige Versuchsreihen (auch die in Abb. 3 wiedergegebene) an einem einzigen Versuchsdraht durchgeführt, also ohne Erneuerung des Drahtes vor jeder $\varkappa_a$-Messung.

Für die Besetzungszahl α ergibt sich im elastischen Spannungsbereich unabhängig von der Spannung σ etwa $\alpha = 0{,}5$ v. H., d. h. von 1000 aufeinanderfolgenden Spannungsminima sind durchschnittlich höchstens 5 mit Blochschen Wänden besetzt. Die gefundene Konstanz der Besetzungszahl α bzw. des Produktes $\varkappa_a \cdot H_0$ im elastischen Spannungsbereich etwa zwischen 2 und 15 kg/mm² steht mit unseren modellmäßigen Vorstellungen gut im Einklang und ist recht bemerkenswert, da die Einzelgrößen $\varkappa_a$ und H_0 sich in diesem Bereich etwa um den Zahlenfaktor 4 ändern. Durch die plastische Verformung steigt α auf höhere Beträge bis etwa 2 v. H. an.

Diese verhältnismäßig kleinen Besetzungszahlen stützen die frühere Annahme, daß die 180°-Wandverschiebungen wesentlich weniger als die 90°-Wandverschiebungen zur Anfangspermeabilität der normalen technischen Werkstoffe (ohne Zugbelastung) beitragen.

Im Rahmen dieses Kurzvortrages wollen wir uns auf die hier mitgeteilten Versuchsergebnisse über die 180°-Wandverschiebungen und die Besetzungszahl α beschränken. Unsere weiteren Versuchsergebnisse zu den hier berührten Fragen und deren theoretische Auswertung sollen demnächst an anderer Stelle ausführlicher dargestellt werden. Dabei wird auch auf die Möglichkeiten zur Abschätzung der absoluten räumlichen Dichte der Blochschen Wände aus bestimmten Meßergebnissen und aus der nur „relativen" Besetzungszahl α eingegangen werden.

5. Zusammenfassung

An Drähten aus einer Eisen–Nickellegierung (60 Ni, 40 Fe) werden die Neukurven und die rechteckförmigen Hystereseschleifen bei Zugbelastung gemessen unter Änderung der Eigenspannungen durch plastische Verformung. Aus den gemessenen Anfangssuszeptibilitäten und kritischen Feldstärken wird mittels einer früher vom Verfasser angegebenen Beziehung die Besetzungszahl der Blochschen Wände abgeschätzt, d. h. ein gewisses Maß für deren räumliche Dichte.

(Eingegangen am 29. September 1938)

Die Wandenergie bei großen Barkhausen-Sprüngen

Von W. Döring und H. Haake, Göttingen

(Vorgetragen von W. Döring)

(Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Göttingen)

Mit 4 Abbildungen im Text

Inhalt. Experimentelle Prüfung der Blochschen Formel für die Wandenergie von 180°-Wänden durch Messung des Zusammenhanges zwischen Startfeldstärke und Keimdicke bei großen Barkhausen-Sprüngen.

In gewissen Fällen geschieht die Magnetisierung in einem ferromagnetischen Stoff überwiegend durch Verschiebungen der Wände zwischen den verschiedenen Weissschen Bezirken. Diejenigen Bezirke, in denen die Magnetisierung einen kleineren Winkel mit dem Feld bildet, wachsen dabei auf Kosten benachbarter Bezirke, in denen dieser Winkel größer ist. Durch die Arbeiten von F. Bloch[1]), E. Kondorski[2]) und insbesondere M. Kersten[3]) ist gezeigt worden, daß bei denjenigen Wänden, an denen Bezirke mit entgegengesetzt gleicher Magnetisierungsrichtung aneinander grenzen, der Energieinhalt der Wand eine entscheidende Rolle für den Ablauf der Wandverschiebungen spielt. Eine theoretische Abschätzung der Größe der Wandenergie ist erstmalig von F. Bloch[1]) im Jahre 1932 gegeben worden. In dieser Arbeit sollen nun die Ergebnisse einer experimentellen Prüfung der Blochschen Formel mitgeteilt werden.

Zum Verständnis seien kurz die Grundzüge der Blochschen Überlegung hier wiedergegeben. Es wird das Heisenbergsche Modell des Ferromagnetikums zugrunde gelegt, bei dem an jedem Atom ein Elektronenspin angenommen wird und Austauschwechselwirkung nur zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt wird. Das Austauschintegral wird als positiv vorausgesetzt, so daß also die Parallelstellung benachbarter Spins energetisch begünstigt ist. Wir betrachten einen Stoff mit positiver Magnetostriktion, in welchem durch eine genügend große äußere Zugspannung eine einheitliche Vorzugsrichtung der Magnetisierung parallel zur Zugrichtung in der ganzen Probe erzeugt worden ist. Die beiden entgegengesetzt gleichen Richtungen parallel zur Zugrichtung sind dabei im Felde Null noch für die Magnetisierung gleich günstig. Eine sogenannte 180°-Wand, bei der der Magnetisierungsvektor von der einen in die entgegengesetzte Vorzugsrichtung übergeht, ist nun nicht etwa eine mathematisch scharfe Grenze, an der die Magnetisierungsrichtung plötzlich unstetig springt, sondern eine Zone durchaus endlicher Dicke, in der viele

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **74** (1932), 329.
[2]) E. Kondorski, Phys. ZS. Sowj. **11** (1937), 597.
[3]) M. Kersten, Probleme der Magnetisierungskurve, herausgeg. von R. Becker. Berlin (1938).

Zwischenrichtungen der Magnetisierung vertreten sind (vgl. Abb. 1). Denn die Austauschwechselwirkung hat ja die Tendenz, benachbarte Spins möglichst parallel zu stellen. Sie begünstigt einen möglichst sanften Übergang in einer sehr breiten Übergangszone. Dem wirkt aber die Zugspannung entgegen. Denn je größer die Wanddicke ist, um so mehr Spins stehen in ihr nicht in der Vorzugsrichtung parallel zum Zug, sondern in energetisch ungünstiger Stellung. Die Spannungsenergie hat demnach die umgekehrte Tendenz, den Übergang möglichst schroff und die Wanddicke möglichst klein zu machen. Infolge dieser Konkurrenz zwischen Austauschenergie und Spannungsenergie wird sich

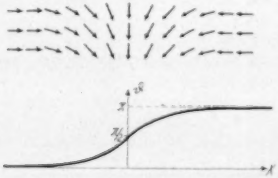


Abb. 1. Die Spinorientierung in der 180°-Wand

daher im Gleichgewicht eine solche Verteilung der Spins in der Wand einstellen, daß die Summe der von beiden gelieferten Energiebeiträge zur Wandenergie möglichst klein ist. Die Lösung dieses Minimumproblems ergibt für den Winkel ϑ zwischen Spinrichtung und Zugrichtung in Abhängigkeit von der Koordinate x senkrecht zur Wand einen Verlauf, wie er in Abb. 1 (unterer Teil) dargestellt ist. Eine Veränderung der Zugspannung wirkt auf diese Verteilung nur wie eine Maßstabsänderung an der x-Achse. Für den Energieaufwand γ zur Erzeugung von 1 cm² der Wand ergibt sich nach Bloch

$$\gamma = 2a\sqrt{AC}\,.$$

Darin ist a die Gitterkonstante, A die Austauschenergie je cm³ und $C = \frac{3}{2}\lambda\sigma$ die Spannungsenergie je cm³, d. h. die Arbeit, die nötig ist, um 1 cm³ der Magnetisierung aus der Vorzugsrichtung parallel zum Zug in die dazu senkrechte Richtung zu drehen (σ = Zugspannung, λ = Sättigungsmagnetostriktion). F. Bloch hat die Rechnung nur für das einfach kubische Gitter durchgeführt. Man kann sie aber ohne Schwierigkeit auch auf das kubisch-raumzentrierte und kubisch-flächenzentrierte Gitter übertragen. Man erhält das gleiche Ergebnis, sofern man unter der Austauschenergie A je cm³ immer das Austauschintegral zwischen nächsten Nachbarn multipliziert mit der Zahl der Atome im cm³ versteht.

Neuerdings bot sich die Möglichkeit zu einer Prüfung dieses theoretischen Ergebnisses[4]), als man erkannte, daß sich aus dem erstmalig von Sixtus[5]) ausgeführten Versuchen über das Anwachsen großer künstlicher Ummagnetisierungskeime bei den großen Barkhausen-Sprüngen die Wandenergie γ experimentell ermitteln läßt. Die hier mitgeteilten Ergebnisse wurden in folgender Weise gewonnen: Ein Draht, mit 0,3 mm Durchmesser aus einer Eisen–Nickel-Legierung mit 60 v. H. Nickel, 40 v. H. Eisen wurde unter so starken Zug gesetzt, daß im ganzen Draht die Vorzugsrichtung der Magnetisierung parallel zur Drahtachse lag. Im vorliegenden Fall waren dazu schon 5 kg/mm² ausreichend. Die Erreichung dieses Zustandes erkennt man daran, daß die Hystereseschleife genau ein Rechteck wird. Die Ummagnetisierung von der einen Sättigung bis zu der Sättigung in der Gegenrichtung geschieht dann in einem einzigen großen Barkhausen-Sprung.

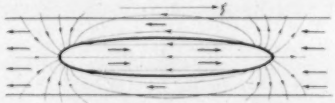


Abb. 2. Der Keim und die Feldlinien des ihn umgebenden entmagnetisierenden Feldes (schematisch, unmaßstäblich)

Wenn etwa die Magnetisierung anfänglich in der negativen Sättigung lag (in Abb. 2 nach links), so entsteht in einem positiven Feld geeigneter Größe an irgendeiner Stelle ein „Ummagnetisierungskeim", d. h. ein kleines Gebiet, in welchem die Magnetisierung in der positiven Vorzugsrichtung liegt. Durch Wandverschiebung wächst dieses an, bis schließlich das Gebiet positiver Magnetisierung den ganzen Draht eingenommen hat. In dieser Weise läuft ja bekanntlich ein großer Barkhausen-Sprung ab. Damit der Sprung spontan einsetzt, ist die Überschreitung einer gewissen Startfeldstärke H_s nötig. Er läuft aber auch schon bei kleineren Feldern ab, wenn man nur an einer Stelle durch ein Zusatzfeld künstlich einen Keim erzeugt. Die Feldstärke, die mindestens nötig ist, um im ganzen Draht den Barkhausen-Sprung durch Anlegen eines solchen Startfeldes an einer Stelle des Drahtes hervorzurufen, nennt man die kritische Feldstärke oder Grenzfeldstärke H_0. Sie ist ein Maß für die Reibung, die die Wand bei ihrer Bewegung erfährt. Bei kleineren Feldern bleibt die Wand an den Bewegungshindernissen stecken.

Bei den hier geschilderten Versuchen wurde jedoch die Startfeldstärke H_s in der Zusatzspule nur kurze Zeit überschritten. Wie Sixtus fand, entsteht dann zwar auch ein Keim, aber nach dem Abschalten des Zusatzfeldes kann dieser nicht weiterwachsen, auch wenn das Hauptfeld dabei noch etwas größer als H_0 ist. Die Größe solcher stecken-

[4]) W. Döring, Probleme der Magnetisierungskurve, herausgeg. von R. Becker. Berlin (1938); ZS. f. Phys. **108** (1938), 137.

[5]) K. J. Sixtus, Phys. Rev. **48** (1935), 425.

gebliebener Keime kann man durch ihr Streufeld ausmessen. Sie können eine Länge von 10 cm und mehr haben, und eine Dicke bis zu $^1/_3$ des Drahtdurchmessers. Es wurde nun weiterhin untersucht, bei welcher Feldstärke des Hauptfeldes, ohne Verwendung eines Zusatzfeldes, der Barkhausen-Sprung an einem solchen künstlichen großen Keim startet. Diese neue Startfeldstärke ist natürlich kleiner als die Feldstärke, die zur Erzeugung des Keimes nötig war. Sie hängt zudem von den Keimabmessungen ab, und aus dieser Abhängigkeit läßt sich die Wandenergie γ ermitteln.

Die theoretische Berechnung dieses Zusammenhanges ist bereits in einer früheren Arbeit eingehend behandelt worden. Deshalb sei hier nur kurz das Ergebnis erläutert. Das äußere Feld wirkt auf die Wand des Keimes genau so, wie ein innerer hydrostatischer Überdruck $p_H = 2 H J_s$. Denn wenn der Keim durch Wandverschiebung um das Volumen dv wächst, leistet das äußere Feld die Arbeit $2 H J_s dv = p_H dv$, weil im Volumen dv die Magnetisierung vom Wert $-J_s$ auf $+J_s$ übergeht. Diesem Druck des äußeren Feldes wirkt aber ein Binnendruck infolge der Krümmung der Oberfläche entgegen. Die Oberflächenenergie γ äußert sich ja auch in einer Oberflächenspannung, genau wie bei Flüssigkeitsoberflächen. Der Gegendruck der Oberflächenspannung an einer gekrümmten Oberfläche beträgt

$$p_\gamma = \gamma (K_1 + K_2),$$

wobei mit K_1 und K_2 die beiden Hauptkrümmungen der Fläche bezeichnet sind. Schließlich muß man auch noch das entmagnetisierende Feld berücksichtigen, das von der Oberfläche des Keimes selbst ausgeht, und dessen Feldlinien etwa so verlaufen, wie in Abb. 2 angedeutet ist. An der Seite der Keime wirkt es dem äußeren Feld entgegen, an der Spitze dagegen unterstützt es seine Wirkung. Es hat also die Tendenz, die Keime länger und dünner zu machen. Wegen der Reibung der Wand genügt es nun aber für das Wachstum noch nicht, daß der Gegendruck der Feldstärke p_H größer ist als die Summe $p_\gamma + p_e$ der Gegendrucke der Oberflächenspannung und des entmagnetisierenden Feldes, sondern er muß um so viel größer sein, daß auch noch die Reibung überwunden werden kann. Dazu ist der Überdruck $p_r = 2 H_0 J_s$ nötig, wobei H_0 die oben definierte Grenzfeldstärke ist. Für die Möglichkeit des Wachstums erhalten wir also die Ungleichung

$$p_H \geqq p_\gamma + p_e + p_r .$$

Wenn diese Bedingung an einer Stelle der Keimoberfläche erfüllt ist, beginnt dort die Wand vorzurücken. Bei Steigerung des Feldes tritt dies bei den hier erzeugten Keimen zunächst stets an der Spitze ein. Aber dort hört das Wachstum sehr bald wieder auf, weil mit zunehmender Länge der Gegendruck der Oberflächenspannung p_γ größer wird und gleichzeitig die das Wachstum unterstützende Wirkung des entmagnetisierenden Feldes abnimmt. Der Barkhausen-Sprung im ganzen Drahte tritt erst dann ein, wenn auch an der Seite der Keime die Wand vorrücken kann. Für die Feldstärke H_s, bei der dies eintritt, ergibt sich

$$H_s = H_0 + \frac{5\pi}{8} \cdot \frac{\gamma}{J_s} \cdot \frac{1}{d} .$$

Sie ist also linear abhängig von dem reziproken Keimdurchmesser $1/d$.

Abb. 3 zeigt nun die experimentelle Prüfung dieser Beziehung. Als Abszisse ist der reziproke

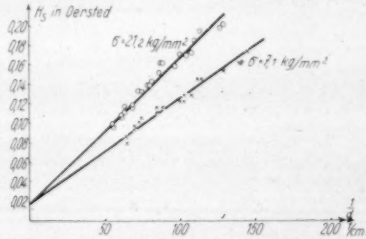


Abb. 3. Die Startfeldstärke H_s in Abhängigkeit von der reziproken Keimdicke $1/d$

Wert des Keimdurchmessers aufgetragen und als Ordinate H_s. Die Kreise und Kreuze beziehen sich auf zwei Versuchsreihen mit verschieden stark gespanntem Draht. Man sieht, daß der lineare Zusammenhang zwischen H_s und $1/d$ ganz gut erfüllt ist. Die starke Streuung an den Meßpunkten ist zu erwarten, denn die Reibung der Wand ist in Wirklichkeit von Punkt zu Punkt etwas verschieden und läßt sich nur roh durch eine konstante Grenzfeldstärke H_0 beschreiben. Die Neigung der geraden Linien ist proportional der Oberflächenenergie. Man sieht schon hieran, daß γ mit zunehmender Zugspannung anwächst, wie es die Blochsche Theorie verlangt.

Im ganzen wurde auf diese Weise die Wandenergie für 5 Werte der Zugspannung gemessen. Abb. 4 zeigt die erhaltenen Werte in Abhängigkeit von σ. Der Fehler infolge der unvermeidlichen Streuung von H_0 kann bei jedem Meßpunkt etwa 10 v. H. ausmachen. Das dementsprechende Fehlerintervall ist in der Abb. 4 angedeutet. Die ausgezogene Kurve ist der theoretische Verlauf nach der Blochschen Formel für das kubisch-flächenzentrierte Gitter. Das Austauschintegral wurde dafür aus der Curie-Temperatur nach der Heisenbergschen Beziehung berechnet. Man sieht, daß die Blochsche Formel praktisch vollkommen durch die Messungen bestätigt wird. Angesichts der rohen modellmäßigen Annahmen, die der theoretischen Rechnung zugrunde liegen, ist diese Übereinstimmung eigentlich verwunderlich. Bisher hat

man die Blochsche Formel nur als eine Abschätzung angesehen und nicht als eine strenge Formel. Bloch selbst legte auf einen Faktor 2 in seinem Ergebnis keinen großen Wert. Ein solcher Faktor würde aber hier die Übereinstimmung mit dem Experiment völlig zerstören. So gewinnt durch dieses Resultat

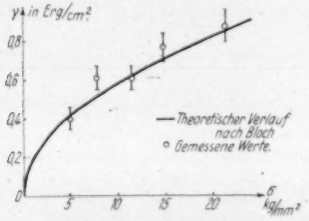


Abb. 4. Die Wandenergie γ in Abhängigkeit von der Zugspannung σ

die Blochsche Rechnung außerordentlich an Sicherheit, und man darf daher auch zu den Folgerungen, die man daraus für die Theorie der Magnetisierungsvorgänge gezogen hat, ein größeres Zutrauen haben als bisher.

Eine ausführliche Veröffentlichung dieser und weiterer Versuche erscheint demnächst an anderer Stelle.

Zusammenfassung

Das Ergebnis einer experimentellen Prüfung der Blochschen Formel für die Wandenergie der 180°-Wände wird mitgeteilt. Die Wandenergie wird aus der Feldstärke ermittelt, bei der ein großer Barkhausen-Sprung an großen, nach dem Verfahren von Sixtus hergestellten künstlichen Ummagnetisierungskeimen startet. Es ergibt sich innerhalb der Fehlergrenzen eine vollkommene Bestätigung der Blochschen Formel.

(Eingegangen am 3. Oktober 1938)

Über Knallwellenausbreitung in Flüssigkeiten und festen Körpern

Von Oswald v. Schmidt, Berlin-Gatow

(Ballistisches Institut der Luftkriegsakademie Gatow)

Mit 19 Abbildungen im Text und auf Tafel XI und XII

Inhalt: 1. Ungeklärte Probleme der Wellenlehre. 2. Die Theorie der seismischen „Kopfwelle". 3. Methode und Apparatur der neuen Versuche. 4. Die Kopfwelle an der Grenze zweier Flüssigkeiten. 5. Die „Totalreflexion" bei Knallwellen. 6. Die Kopfwelle an der Grenze: fester Körper, Flüssigkeit. 7. Methode zur Bestimmung elastischer Konstanten. 8. Durchgang der Transversalwellen durch eine Kreisscheibe. — Zusammenfassung. — Schrifttum.

1. Ungeklärte Probleme der Wellenlehre

Trotz der großen prinzipiellen Unterschiede, die zwischen den Schallwellen (einschließlich der Erdbebenwellen) einerseits und den elektro-magnetischen Wellen andererseits bestehen, gibt es doch eine große Menge von Ausbreitungserscheinungen, besonders bei der Brechung und Reflexion, die diesen beiden Wellengruppen gemeinsam sind; zusammengefaßt werden diese gemeinsamen Erscheinungen der akustischen und elektromagnetischen Wellen bekanntlich in der allgemeinen Wellenlehre, was bei der Verschiedenheit der Phänomene keineswegs selbstverständlich ist.

Es gibt einige Erscheinungen in der neueren Akustik und Optik, die mit den bisherigen Anschauungen in einem gewissen Widerspruch stehen: Das älteste hierher gehörige Kapitel war die optische Totalreflexion, die bis zum heutigen Tage noch nicht restlos geklärt ist. Dann wurden bei der Sprengseismik Erscheinungen gefunden, die durch die klassischen Brechungsgesetze schwer zu erklären waren. Weiterhin folgten Beobachtungen bei der Ausbreitung von Knallwellen in der Atmosphäre, die mit ihren Erscheinungen der Zone des Schweigens auch nicht vollständig geklärt werden konnten. Als letzte Erscheinung, die zu dieser Gruppe gehört, sei die Ausbreitung der Radiokurzwellen genannt, deren Mehrfachumlauf um die Erde und deren — von der Wellenlänge abhängige — „tote Zone" endgültig befriedigenden Erklärungsversuchen trotzten [Schrifttum zu diesen Gebieten z. B. unter (5)].

2. Die Theorie der seismischen „Kopfwelle"

Von diesen bisher ungeklärten Gebieten wollen wir uns nun im nachfolgenden etwas ausführlicher mit der Ausbreitung von Knallwellen in festen Körpern beschäftigen, und zwar den Fall betrachten, daß zwei Medien mit verschiedener Schallgeschwindigkeit in einer Grenzschicht zusammenstoßen. Dieser Fall tritt bei der Sprengseismik, die ja bekanntlich zur Lagerstättenforschung angewandt wird [Mintrop, DRP. (1919)], besonders häufig auf. Sprengseismische Messungen wiesen auf ein Phänomen hin, das sich durch die bisherigen Brechungsgesetze keineswegs erklären ließ. Es handelt sich hierbei kurz um folgendes: Abb. 1 stellt einen Schnitt in der Vertikalen durch die Erdschichten dar. Bei O wird eine Sprengladung auf der Erdoberfläche zur Detonation gebracht; die einzelnen kleinen Zelte stellen die Standorte der Seismographen dar. Von der Erdoberfläche bis zur Linie AC befinde sich eine Schicht mit der Schallgeschwindigkeit v_1, z. B. Sand, unterhalb AC befinde sich eine Schicht mit der Schallgeschwindigkeit v_2, z. B. Kalk ($v_2 > v_1$). Es zeigte sich nun, daß das erste Eintreffen des Impulses folgenden Weg nimmt: von der Sprengstelle O bis an die Kalkschicht, dann an der Kalkschicht entlang mit der Geschwindigkeit v_2 und dann kontinuierlich aufstrahlend zu den einzelnen Seismographen auf der Erdoberfläche. Nach vielfachen vergeblichen

Bemühungen der verschiedensten Autoren, diesen Vorgang mit den klassischen Brechungsgesetzen und den Fresnel-Drudeschen Energiegleichungen in Einklang zu bringen, bin ich 1928 zur Überzeugung gekommen, daß es sich hier um ein vollkommen neues Phänomen handelt, das außerhalb der bisherigen Brechungsgesetze steht. Auf Grund einiger tausend systematischer Sprengversuche zeigte es sich, daß der Bebenstrahl von O unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion α_0 (gegen die Normale) in die schnellere Schicht einfällt, dann an dieser schnelleren Grenzschicht entlang läuft und wiederum unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion Strahlen in das obere Medium zurücksendet. Die Anfänge

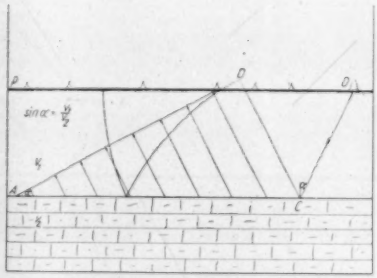


Abb. 1. Die Ergebnisse der Sprengseismik Oberhalb der Grenzschicht AC liegt Sand, unterhalb Kalk. Eine von O ausgehende Kugelwelle ruft eine „Kopfwelle" AD hervor, die tangential zur Reflexionswelle ausläuft

dieser Strahlen bilden also eine geradlinige Wellenfront AD, die unter dem Winkel α_0 gegen die Grenzschicht aufsteigt.

Da die aufsteigende Wellenfront vollkommen — auch dem Winkel nach — der Kopfwelle eines sich mit Überschallgeschwindigkeit bewegenden Druckzentrums (z. B. eines Geschosses) entspricht, so habe ich die Hypothese aufgestellt, daß die Grenzwelle der Seismik ein derartiger analoger Vorgang sei [O. v. Schmidt (7)]. Diese Hypothese war aufgebaut auf meinen früheren Arbeiten: (1) (2) (3) (4) (5) (6).

Das Interessanteste und Überraschendste ist aber nicht der Vorgang der Kopfwelle, sondern die fraglose Existenz von Strahlen hoher Intensität im 2. (schnelleren) Medium, parallel zur Grenzfläche. Ich war mir vollkommen bewußt, daß diese Annahmen im Gegensatz zu den Energiegleichungen von Fresnel (8), Neumann (9), Drude (10), Berger (11), Lord Rayleigh usw. standen, die sämtlich aussagen, daß beim Einfallen unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion die Energie im 2. Medium gleich Null sein müßte.

3. Methode und Apparatur der neuen Versuche

Prof. Schardin gab mir im Ballistischen Institut der Luftkriegsakademie Gatow Gelegenheit, die auf den Ergebnissen der Sprengseismik beruhende Hypothese durch gänzlich veränderte Versuchsbedingungen zu prüfen. Es wurde hierzu durch einen elektrischen Funken eine Druckwelle in verschiedenen durchsichtigen Medien erzeugt, und darin die Ausbreitung der Wellen — nach der Cranz-Schardinschen Mehrfach-Funken-Methode — verfolgt. Ich danke Prof. Schardin auch an dieser Stelle für die gebotene Arbeitsmöglichkeit und für seine vielfachen Anregungen und Ratschläge.

Das Prinzip der Methode dürfte aus den Arbeiten von Cranz-Schardin (12), Schardin-Struth (13), sowie Schardin, Struth, Woehl (14) bekannt sein. Abb. 2 zeigt das Prinzip der Methode: F_1—F_n sind sechs Funkenstrecken, die derartig angeordnet werden, daß das Licht des Funkens F_1 — nach Passieren der Linse C — allein in das Objektiv O_1 gelangt, das Licht des

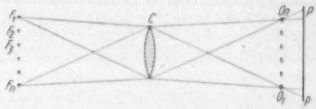


Abb. 2. Das Prinzip der Funkenkinematographie nach Cranz-Schardin

F_1—F_n sind 6 nacheinander ausgelöste Funken; O_1—O_n sind 6 Objektive einer Kamera mit der Platte PP

Funkens F_2 nur nach O_2 usw. Die 6 Objektive sind in ein Frontbrett eingebaut, so daß alle 6 Funkenbilder auf einer gemeinsamen Platte aufgenommen werden können.

Der Kernpunkt der Methode besteht nun darin, daß die 6 Funken nicht gleichzeitig ihr Licht aussenden, sondern durch zwischengeschaltete Selbstinduktionen eine fast beliebig schnelle Funkenfolge erzielt werden kann. Ein sich rechts von der Linse C abspielender Vorgang, z. B. die Wellenausbreitung in einem Wassergefäß, wird also in 6 verschiedenen Stadien abgebildet, in einer Zeitfolge von einigen zehntausendstel bis zu milliontel Sekunden.

Während man in der Schulphysik gewöhnt ist, in Strahlen zu denken und das Brechungsgesetz dadurch ausdrückt, daß der Reflexionswinkel gleich dem Einfallwinkel ist, haben wir es bei den folgenden Schlierenaufnahmen ausnahmslos mit Wellenfronten zu tun; die Primärwelle hat also das Aussehen eines Kreises (da es sich stets um Schnitte handelt) und die Reflexionswelle ist ebenfalls ein Kreissegment, nur in den Primärkreis hineingeklappt.

Wir beginnen mit einem Vorversuch, um uns an das Schlierenbild der Kugelwellen und ihre Reflexionen zu gewöhnen. Hierzu füllen wir unser Gefäß mit Wasser und erzeugen eine Knallwelle durch einen Funken innerhalb des Wassers. Wie aus Abb. 3 (Tafel XI) (eine Reflexion) und Abb. 4 (Tafel XI) (mehrfache Reflexionen) zu ersehen, stellen die Abbildungen der Wellenfronten auch nach beliebig vielen Reflexionen in einem derartigen Kasten stets Kugelschnitte, also Kreise dar. Diese Tatsache ist von Bedeutung für die späteren Versuche, da wir beim Auftreten von geradlinig aussehenden Wellenfronten sofort den Schluß ziehen können, daß hier ein neues Phänomen vorliegt.

Ein geradliniges Bild der Wellenfront ist einem jeden, der funkenkinematographisch gearbeitet hat, von der Kopfwelle des Geschosses her gut bekannt, da das Geschoß sehr häufig als Zeitmaßstab bei derartigen Aufnahmen verwandt wird; die Geschwindigkeit des Geschosses ergibt sich hierbei aus der Machschen Beziehung:

$$\sin \alpha = \frac{v_1}{v_2}, \qquad (1)$$

α = Winkel zwischen Kopfwelle-Geschoß, v_1 = Schallgeschwindigkeit des Mediums (z. B. Luft), v_2 = Geschwindigkeit des Geschosses (oder Druckzentrums). Wir werden späterhin sehen, daß diese Beziehung bei den meisten weiteren Versuchen eine Rolle spielt.

4. Die Kopfwelle an der Grenze zweier Flüssigkeiten

Wir kommen nun zu dem eigentlichen entscheidenden ersten Versuch: wir füllen in unser Glasgefäß unten NaCl-Lösung (Schallgeschwindigkeit etwa 1600 m/s) und oben eine Schicht von Xylol (Schallgeschwindigkeit 1175 m/s). Genau an der Grenze beider Flüssigkeiten lassen wir einen Funken springen und erzeugen dadurch eine Druckwelle, die sich in beiden Flüssigkeiten fortpflanzen soll. Nach der bisherigen Anschauung müßte sich nun im unteren Medium ein größerer Halbkreis ausbilden, im oberen Medium ein kleinerer Halbkreis entsprechend den beiden Geschwindigkeiten 1600 und 1175 m/s. Weiter dürfte dagegen auf dem Bilde nichts zu sehen sein.

Unsere Schlierenaufnahmen Abb. 5 und Abb. 6 (Tafel XI) zeigen uns die obere (langsamere) Kreiswelle genau wie erwartet, bei der unteren, der schnelleren Flüssigkeit, sehen wir jedoch eine vollkommen neuartige Erscheinung: die Welle pflanzt sich halbkreisförmig bis zur Grenzschicht fort (wir wollen die Welle an dieser Stelle „Grenzwelle" nennen), sie ist aber an der Grenzschicht nicht zu Ende, sondern biegt mit scharfem Knick um und pflanzt sich als gerade Linie im ersten Medium fort, wobei sie als Tangente zur oberen Halbkreiswelle endet.

Unterschriften zu Abb. 3 ··· 10 auf Tafel XI

Abb. 3. Knallfunke im Wasser

Man sieht unten die erstmalige Reflexion der Kugelwelle am Gefäßboden. Die Erscheinungen oberhalb der Kugelwelle werden in Abb. 12 und 13 erklärt

Abb. 4. Mehrfachreflexion im Wasserkasten.

Man beachte, daß auch die mehrfach reflektierten Wellen stets Kreissegmente bilden. Ein geradliniges Wellenbild darf nach der klassischen Reflexionstheorie nicht auftreten

Abb. 5. Die Kopfwelle 1

Oben Xylol (1175 m/s), unten NaCl-Lösung (1600 m/s), der Knallfunke genau in der Grenzschicht. Die untere Kugelwelle, die sich mit Überschallgeschwindigkeit rel. zum Xylol ausbreitet, zieht eine geradlinige Kopfwelle nach sich. Winkel gegen die Grenzschicht = 47°, $\sin \alpha = v_1/v_2$

Abb. 6. Die Kopfwelle 2

Alles wie in Abb. 5, jedoch etwas späterer Zeitpunkt. Rechts erscheint die reflektierte rechte Kopfwelle

Abb. 7. Erstes Stadium der Reflexion

Alles wie in Abb. 5, jedoch der Knallfunke im Xylol. Oberhalb der Grenzschicht: Primärwelle und eingeklappte Reflexionswelle. Unterhalb der Grenzschicht: Durchgehende Welle; sie bildet in diesem Fall keinen Kreisbogen. Alle drei Wellen sind auch in einem etwas früheren Stadium mehr innerhalb zu sehen

Abb. 8. Zweites Stadium der Reflexion

Alles wie Abb. 7, nur späteres Stadium. Die untere Welle breitet sich schneller aus, als der Schallgeschwindigkeit des oberen Mediums entspricht. Sie zieht daher an der Berührungsstelle eine Kopfwelle nach sich, die tangential zur Reflexionswelle verläuft. Auch hier ist ein früheres Stadium innerhalb zu sehen

Abb. 9. Drittes Stadium der Reflexion

Alles wie in Abb. 7 und 8. Sämtliche Wellen sind weiter vorgeschritten. Rechts erscheinen die an der Wand reflektierten Kugelwellen und ganz schwach sichtbar auch die Kopfwelle. Der Winkel beträgt wie bisher 47°

Abb. 10. Wellenausbreitung in Plexiglas

Der weiße Fleck: Knallfunke. Er liegt auf der Wasseroberfläche. Im Wasser, an zwei Haken hängend, eine Plexiglasscheibe. Man sieht deutlich, daß sich die Schallwelle im Plexiglas bedeutend schneller fortbewegt. Auch der erste Ansatz der geradlinigen Kopfwelle ist über der Grenzfläche zu sehen

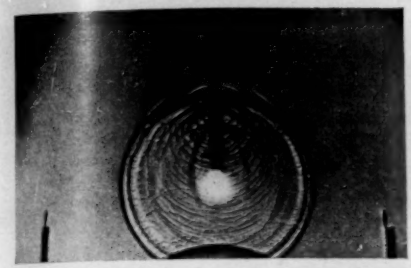


Abb. 3

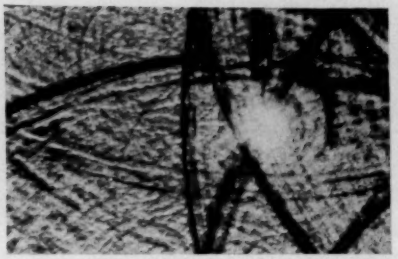


Abb. 4

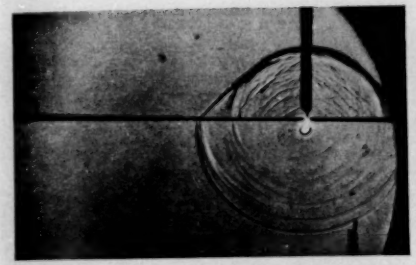


Abb. 5

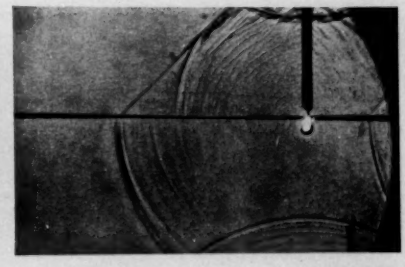


Abb. 6

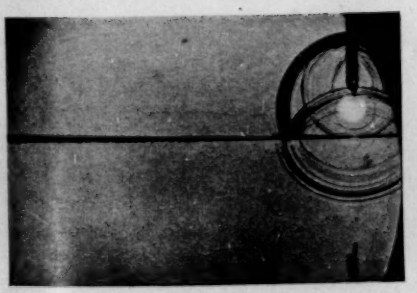


Abb. 7

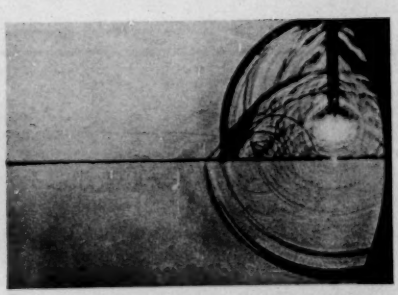


Abb. 8

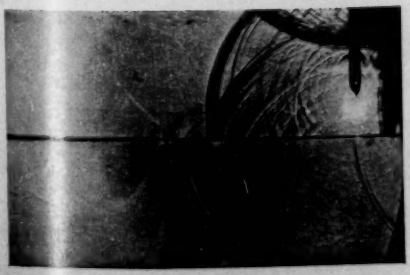


Abb. 9

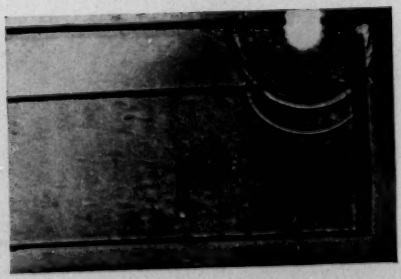


Abb. 10

Daß sich die beiden Grenzwellen so verschieden verhalten, ist leicht einzusehen, wenn wir uns an die Kopfwelle des Geschosses erinnern. Die Grenzwelle des unteren Mediums läuft mit viel größerer Geschwindigkeit als dem Xylol entspricht, das Xylol wird also durch den Kontakt mit der Grenzwelle gleichsam „vergewaltigt", es wird ihm eine Überschallgeschwindigkeit aufgezwungen; es ist genau derselbe Vorgang wie beim Geschoß, welches der Luft auch eine Überschallgeschwindigkeit aufdrückt, und daraus resultierend dann eine Kopfwelle entstehen läßt. Die Gerade, die wir im Xylol sehen, ist also nichts anderes als eine derartige, durch Überschallgeschwindigkeit (relativ zum Xylol) entstandene Kopfwelle.

Messen wir den Winkel, den diese Kopfwelle mit der Grenzschicht bildet, so finden wir die uns vom Geschoß her bekannte Beziehung:

$$\sin 47^0 = \frac{v_1}{v_2} = \frac{1175}{1600}. \qquad (1')$$

Hierbei ist v_1 gleich der Geschwindigkeit des oberen, langsameren Mediums, v_2 gleich der Geschwindigkeit des unteren, schnelleren Mediums.

Wenn dieser Gedankengang richtig ist, müßte auch die weitere Analogie mit der Geschoßkopfwelle zutreffen, daß nämlich die Kopfwelle nur bei Überschallgeschwindigkeit auftreten darf, bei geringerer Grenzwellengeschwindigkeit aber fehlen müßte. Die Aufnahme bestätigt uns auch diese Überlegung: die obere Grenzwelle läuft ja mit geringerer Geschwindigkeit als der unteren NaCl-Lösung entspricht, wir haben bei der Berührung der oberen Grenzwelle mit der NaCl-Lösung keine Überschallgeschwindigkeit, also auch keine Kopfwelle.

So lange wir an die Analogie mit der Kopfwelle denken, kommt uns das neue Resultat recht selbstverständlich, fast trivial vor. Wenn wir aber zum alten Bilde der Strahlen zurückkehren, so sagt das Resultat folgendes aus: ein an der Grenze des schnelleren Mediums laufender Strahl sendet parallele Strahlen kontinuierlich in das langsamere Medium aus, der analoge Grenzstrahl im langsameren Medium tut dieses aber nicht.

Noch überraschender wird aber das Resultat, wenn wir das Prinzip des umkehrbaren Strahlenganges anwenden: alle Strahlen, die parallel unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion einfallen, vereinigen sich zu einem gleichphasigen Grenzstrahl! Da diese Überlegung im Widerspruch mit den Fresnelschen und Drudeschen Energiegleichungen steht, müssen wir diese Überlegung durch einen weiteren Versuch überprüfen, es wäre ja immerhin möglich, daß die Umkehrbarkeit des Strahlenganges hier in diesem Falle nicht gültig ist.

5. Die „Totalreflexion" bei Knallwellen

Zur Beantwortung dieser Frage stellen wir einen weiteren Versuch an, vollkommen analog dem ersten, nur mit dem Unterschiede, daß sich der Funke nunmehr eindeutig im Xylol befindet, die Knallwelle sich also anfangs nur im langsameren Medium ausbildet und erst nach einiger Zeit in das zweite — schnellere Medium — eintreten kann. Das erste Stadium dieses Übertrittes in die schnellere NaCl-Lösung zeigt uns die Aufnahme Abb. 7 (Tafel XI).

Der helle Fleck ist der Knallfunke; um ihn herum breitet sich die Primärwelle kreisförmig aus. Nach oben in die Primärwelle hereingeklappt sehen wir die Reflexionswelle. Unterhalb der Grenzschicht sehen wir die Welle im zweiten Medium, also

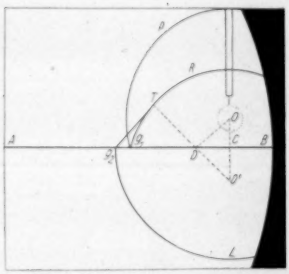


Abb. 19. (Erklärung zu Bild 8)
AB ist die Grenzschicht. P ist die Primärwelle, R die reflektierte Welle. L ist die durchgehende Welle, sie schneidet die Grenzfläche senkrecht und zieht die Kopfwelle $g_2\,T$ nach sich. Der Winkel zwischen Kopfwelle und Grenzfläche gehorcht dem Gesetz: $\sin\alpha = \frac{v_1}{v_2}$

die gebrochene Welle, und zwar kurz nach dem Grenzwinkel α_0. Wie die Welle in einem noch früheren Stadium ausgesehen hat, ist an der hellen Linie im Innern zu sehen, die ein Bild einer zufällig entstandenen späteren Druckwelle darstellt. Beachtenswert ist vor allem, daß die gebrochene Welle in diesem früheren Stadium ebenso schnell läuft als die obere Welle, daß sie die Grenzschicht erst annähernd senkrecht berührt und daß noch keine Kopfwelle zu sehen ist.

Die Abb. 8 und 9 (Tafel XI) stellen denselben Vorgang eine kurze Zeit später dar: eine große Zahl von Nachfunken und Reflexionswellen hat die Übersicht der Bilder leider stark beeinträchtigt; um die wichtigsten Erscheinungen hervorzuheben, sind die in Frage kommenden Wellen durchkopiert worden und in der Abb. 19 zusammengestellt. Konzentrisch um O, den Knallfunken, breitet sich die Primärwelle P aus; im Gegensatz zum vorigen Bilde hat sich die Welle im unteren Medium nun selbständig gemacht und breitet sich mit der Geschwindigkeit v_2 des Xylols aus. Die Grenzwelle g_2 trifft die

Grenzschicht nun senkrecht und zieht im langsameren Medium eine deutlich geradlinige Kopfwelle nach sich.

Es ist fast derselbe Vorgang wie in Abb. 6 (Tafel XI), nur mit dem Unterschied, daß die Kopfwelle nun tangential zu der Reflexionswelle R verläuft. Die Ausmessung des Winkels der Kopfwelle ergibt wiederum die Beziehung (1'). Die Reflexionswelle stellt ja stets einen Kreis dar, geschlagen um das spiegelbildliche Zentrum O'. Verbinden wir nun O' mit dem Tangentenpunkt T, so stellt die Linie DT den Strahl dar, der unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion verläuft; von dem Grenzwinkel der Totalreflexion ab tritt also eine zweite Art von Strahlen auf, die alle parallel unter dem Winkel α_0 verlaufen (gegen die Normale). Jeder Punkt wird also von drei Wellen bzw. Strahlen getroffen: zuerst von der vorauseilenden Kopfwelle $g_2 T$ (der Weg der kürzesten Zeit), dann von der direkten Primärwelle P und dann erst von der normalen Reflexionswelle R. (Der Lichtweg ist ja bekanntlich auch nicht immer der zeitlich kürzeste, sondern der Extremwert.)

Wir wollen nun noch die Geschwindigkeiten der Grenzwellen v_{g_2}, entsprechend dem Punkte g_2, sowie v_{g_1} entsprechend dem Punkte g_1 etwas näher betrachten. v_{g_2} ist konstant gleich v_2 (der Geschwindigkeit im schnelleren Medium), also stets größer als v_1; es zieht daher die Grenzwelle g_2 eine Kopfwelle im oberen Medium nach sich unter dem Winkel α_0. Die Grenzwelle g_1 (sie entspricht dem fortbewegten Schnittpunkt von P mit AB) läuft dagegen mit der veränderlichen Geschwindigkeit

$$v_{g_1} = \frac{v_1}{\sin \beta} , \qquad (2)$$

wobei β den Einfallswinkel des Strahles $O g_1$ gegen die Normale darstellt.

Ist nun β sehr klein, so ist v_{g_1} größer als v_1 und größer als v_2, es wird also sowohl nach oben eine gekrümmte Kopfwelle nachgezogen (die reflektierte Welle) als auch nach unten (die durchgehende Welle); man vergleiche hierzu die innersten Wellen der Abb. 7 (Tafel XI).

Wir kommen also zu dem Resultat, daß sich sowohl die durchgehende als auch die reflektierte Welle als Kopfwelle einer Grenzwelle darstellen lassen, deren Geschwindigkeit durch die Beziehung (2) gegeben ist. Eine derartige Beschreibung des Mechanismus der Brechung und Reflexion ergibt im allgemeinen nichts anderes als das Snelliussche Brechungsgesetz

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} . \qquad (3)$$

Für die Fälle des streifenden Eintrittes oder des Eintrittes unter dem Grenzwinkel α_0 erhalten wir jedoch neue, eindeutige Ergebnisse.

Unterschriften zu Abb. 11 ··· 18 auf Tafel XII

Abb. 11. Aluminiumstange im Wasser

Die flacheren Kopfwellen entsprechen den Longitudinalwellen, die steileren den Transversalwellen des Aluminiums. Das Verhältnis der Winkel ergibt die Laméschen Konstanten

Abb. 12. Kopfwellen eines Glasstabes

Man sieht wiederum die Longitudinal- und Transversalwellen. Der vertikale Glasstab (die Funkenstrecke) ergibt unbeabsichtigt dieselben Kopfwellen

Abb. 13. Unbeabsichtigte Kopfwellen

Die durch Reflexion am Messingboden der Küvette entstandenen Wellen zeigen unbeabsichtigt den Kopfwelleneffekt. Desgleichen die vertikale Glasstange, allerdings nur schwach sichtbar

Abb. 14. Modellversuch: Sprengseismik

Die schwarze Linie ist ein Aluminiumbalken. Die Oberfläche des Wassers entspricht der Erdoberfläche, das Aluminium der Schicht 2. Links die voreilenden Kopfwellen; rechts, schwarz, die zurückgebliebenen Primär- und Reflexionswellen

Abb. 15. Plexiglas-Kreisscheibe

Ein Doppelfunke hat zwei im Plexiglas deutlich sichtbare Druckwellen hervorgerufen. Jede zieht ihre Kopfwellen nach sich. Man beachte, daß hierbei der Winkel bei Annäherung an den linken Rand spitzer wird

Abb. 16. Modellversuch: Erdkern 1

Der schwarze Kreis: Messingscheibe. Um den Knallfunken: Primärwelle. Der helle Kreis: Vereinigung der oberen und unteren Kopfwelle (vgl. Abb. 15). Die dunklen Kopfwellen: Transversalwellen

Abb. 17. Modellversuch: Erdkern 2

Dieselbe Serie wie Abb. 16. Ganz links hell: die hindurchgetretenen Longitudinalwellen. Die sich kreuzenden Linien: Transversalwellen; sie laufen also an der Grenzfläche entlang mit gleichbleibendem Winkel. Die dunkelgraue Primärwelle entspricht keinem Kreise mehr, sondern einer Kreisevolvente

Abb. 18. Aluminiumring im Wasser

Man sieht deutlich die Longitudinal-, Transversal- und Primärwellen. Das Bild ist gleichzeitig ein Modellversuch für den Kurzwellenumlauf an der Ionosphäre

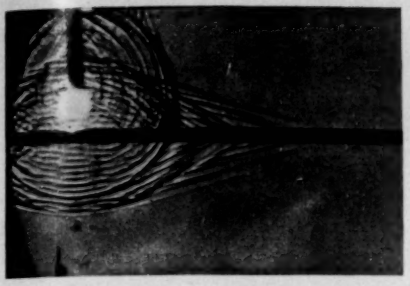


Abb. 11

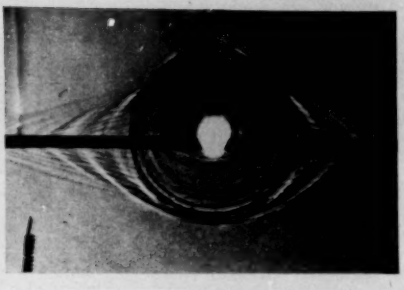


Abb. 12

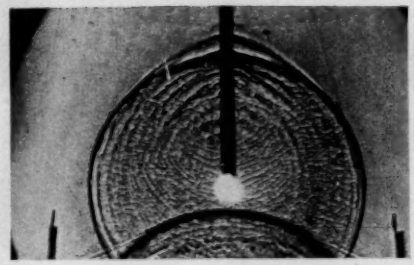


Abb. 13

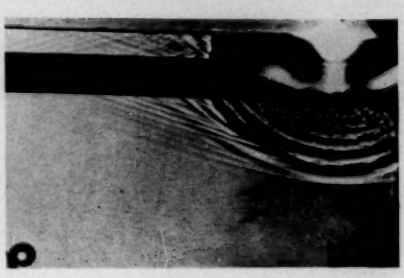


Abb. 14

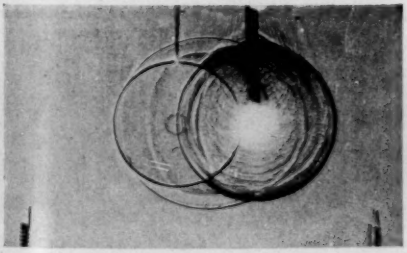


Abb. 15

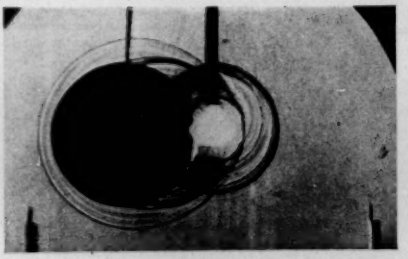


Abb. 16

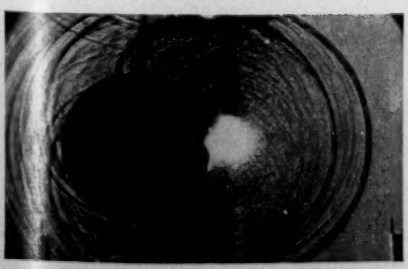


Abb. 17

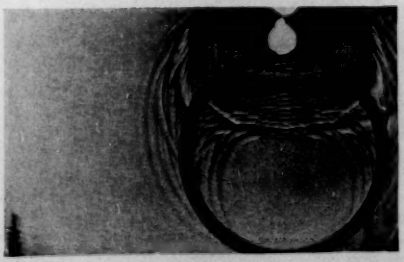


Abb. 18

6. Die Kopfwelle an der Grenze: fester Körper — Flüssigkeit

Wir haben bisher diese neue Kopfwelle nur an der Grenze zweier Flüssigkeiten nachgewiesen, wir wollen sehen, ob sich die Erscheinung nicht auch an der Grenze: Flüssigkeit — fester Körper zeigt. Wir nehmen, um ein Schlierenbild zu erhalten, natürlich einen durchsichtigen Körper, und zwar Plexiglas, ein Polymerisationsprodukt von Akrylverbindungen. Als Flüssigkeit wählen wir destilliertes Wasser.

Die Abb. 10 (Tafel XI) zeigt uns, daß die Knallwelle im Plexiglas deutlich sichtbar ist, und daß auch in diesem Falle die Kopfwellen auftreten, genau so wie wir es an der Grenze zweier Flüssigkeiten gesehen hatten. Wir können also den Schluß ziehen, daß ein fester Körper, der Kopfwellen aussendet, an der entsprechenden Stelle eine Grenzwelle laufen hat; wir haben also mit anderen Worten die Möglichkeit, die Schallwellenausbreitung nicht nur in durchsichtigen Körpern direkt, sondern auch in undurchsichtigen Körpern indirekt zu verfolgen.

7. Methode zur Bestimmung elastischer Konstanten

Um zu prüfen, ob auch andere Körper derartige Kopfwellen aussenden, stellen wir dementsprechende Versuche mit Metallen an. Die Aufnahme Abb. 11 (Tafel XII) zeigt uns einen Stab aus Aluminium; wir sehen dieselbe Kopfwelle, außerdem aber noch eine zweite unter einem viel kleineren Winkel, also viel langsamer laufend. Es zeigt sich, daß wir es mit der Transversalgeschwindigkeit v' im Aluminium zu tun haben, die ja bekanntlich stets kleiner als v ist.

Damit ist uns nun die Möglichkeit gegeben, die Elastizitätsgrößen des Werkstoffs mit großer Einfachheit durch einen einzigen Versuch zu bestimmen: die beiden Winkel der Kopfwellen entsprechen den Geschwindigkeiten v und v', so daß die Elastizitätsgrößen leicht berechenbar sind.

Der Vorteil dieser Methode ist, daß der zu untersuchende Werkstoff weder besonders bearbeitet, noch durchsichtig zu sein braucht. Man kann also beispielsweise einen Vierkant- oder Rundstab aus Aluminium (Abb. 11, Tafel XII), Glas (Abb. 12, Tafel XII), Stahl oder einem anderen Werkstoff auf diese Weise im Wasser untersuchen, um daraus dann die elastischen Konstanten zu ermitteln. Daß die beiden Winkel in einem und demselben Versuch gewonnen werden, bedeutet einen beträchtlichen Genauigkeitsfortschritt gegenüber der Einzelbestimmung.

Die Kopfwellen treten oft ungewollt in Erscheinung, Abb. 13 (Tafel XII) zeigt z. B. Kopfwellen, hervorgerufen durch die Welle im Messingboden des Gefäßes.

8. Wellenausbreitung in Modellen

Dadurch, daß die Fortpflanzung der Wellen auch in undurchsichtigen Körpern so gut verfolgt werden kann, ergibt sich die Möglichkeit, an Hand von Modellen aus den verschiedensten Werkstoffen die Ausbreitung der Longitudinal- und Transversalwellen, die oft sehr kompliziert ist, im einzelnen zu verfolgen. Abb. 14 (Tafel XII) zeigt beispielsweise im oberen Teil modellmäßig die Vorgänge bei der Sprengseismik mit allen Einzelheiten.

Auch die Ausbreitung der Knallwellen in der freien Atmosphäre kann auf Grund unserer Ergebnisse derart erklärt werden, daß wir es anfangs mit der Normalausbreitung zu tun haben und dann — nach der Zone des Schweigens — eine Kopfwelle mit ihrer zwangsläufig größeren Geschwindigkeit in Erscheinung tritt; wir brauchen uns zur Illustration dieses Vorganges nur die Abb. 14 (Tafel XII) kopfstehend vorzustellen.

Es sei hier als weiteres Beispiel für einen Modellversuch an die Ausbreitung der Erdbebenwellen im Erdkern erinnert, die bisher keineswegs endgültig geklärt ist. Nicht etwa um das Problem des Erdkernes zu lösen, sondern lediglich als Beispiel für eine derartige Untersuchung wollen wir die Ausbreitung der Longitudinal- und Transversalwellen in einer runden Scheibe untersuchen. Wir hängen hierzu eine Plexiglasscheibe in destilliertes Wasser und erzeugen die Knallwellen wiederum durch einen Funken im Wasser. Wir sehen in Abb. 15 (Tafel XII), wie sich eine Knallwelle kreisförmig im Plexiglas ausbreitet und oben sowie unten eine Kopfwelle austritt, entsprechend der jeweiligen Geschwindigkeit der Grenzwelle v_g. Diese Geschwindigkeit v_g wird nun aber aus geometrischen Gründen um so größer, je mehr wir uns dem gegenüberliegenden Rande der Kreisscheibe nähern, wobei die obere und die untere Grenzwelle aus Symmetriegründen gleich groß sind. Beim Verlassen der Plexiglasscheibe vereinigen sich die Kopfwellen zu einer einzigen stetigen kreisähnlichen Linie, die sich nun als unabhängige Wellenfront im Wasser fortpflanzt (in Abb. 15, Tafel XII noch nicht zu sehen, vgl. dagegen Abb. 16, Tafel XII).

In der Sprache des Strahlenbildes ausgedrückt, würde das bedeuten, daß ein Teil der Strahlen nach dem klassischen Brechungsgesetz durch die Plexiglasscheibe hindurchgetreten ist.

8. Durchgang der Transversalwellen durch eine Kreisscheibe

Um das Verhalten der Transversalwellen, die wir im Plexiglas nicht beobachten konnten, näher zu untersuchen, wiederholen wir den letzten Versuch mit einer Scheibe aus Messing (Abb. 16, Tafel XII). Wir sehen in der Aufnahme, daß sich die Longitudinalwelle genau wie beim Plexiglas nach Durchlaufen des Rundmessings zu einer einzigen Wellen-

front vereinigt. Bei den nachfolgenden Transversalwellen dagegen, Abb. 17 (Tafel XII), beobachten wir einen ganz andersartigen Verlauf. Die beiden Kopfwellen wandern unter demselben Winkel — also mit derselben Geschwindigkeit v' — an der Kreisperipherie entlang und vereinigen sich nicht zu einer geschlossenen Wellenfront, sondern überkreuzen sich am anderen Ende des Kreises und setzen ihre Wanderung fort. Übersetzen wir diese Erscheinung wieder in die Sprache der Strahlenanschauung, so würde das heißen, daß die Transversalwellen nicht durch die Mitte des Messingkörpers wandern, sondern mit anscheinend gleichmäßiger Geschwindigkeit an der Grenzschicht entlang laufen und kontinuierlich Strahlen aussenden unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion. Dieses Ergebnis könnte für die Erdbebenforschung und die Theorien über den Aufbau des Erdkernes von Interesse sein, ich werde an anderer Stelle darauf näher eingehen.

Um die im letzten Modellversuch beobachtete kreisförmige Ausbreitung der Wellen näher zu untersuchen, wurde — wie in Abb. 18 (Tafel XII) zu sehen ist — ein Aluminiumring ins Wasser getaucht und ein Knallfunke im Wasser ausgelöst. Wir sehen in diesem Falle sowohl die Longitudinal- als auch die Transversalwelle sich kreisförmig ausbreiten. Ein Vorgang, der ebenfalls für die Erdbebenkunde modellmäßig von Interesse sein könnte.

Diese letzte Aufnahme hat aber noch ein anderes modellmäßiges Interesse: Eine neue Erklärung des Umlaufes der Radiokurzwellen um die Erde. Wenn wir uns den Aluminiumring als Modell der Ionosphäre denken, so sehen wir, daß in demselben eine bzw. zwei Wellen fortlaufen und eine nach innen gekrümmte Kopfwelle nach sich ziehen. Dieses würde strahlenmäßig betrachtet bedeuten, daß eine in der Ionosphäre fortlaufende Welle auf die Erde ununterbrochen Strahlen unter stets demselben Winkel aussenden würde. Wir sehen also nun im Modell ein Bild, das genau der Vorstellung entspricht, die in meiner Arbeit (15) niedergelegt ist.

Der Einwand, daß es sich bei den Radiokurzwellen um die ganz anders gearteten elektromagnetischen Wellen handelt, ist keineswegs entscheidend, denn die Mehrzahl der Brechungserscheinungen ist beiden Wellenarten gemeinsam. Jedenfalls deuten viele Anzeichen darauf hin, daß bei der optischen Totalreflexion und bei der Ausbreitung der Radiokurzwellen die in dieser Arbeit so verschiedenartig aufgetretene Kopfwelle auch eine entscheidende Rolle spielt [vgl. (5)].

Eine Entscheidung darüber, ob auch in der Optik und bei den Radiowellen eine Kopfwelle auftritt, kann natürlich nur das Experiment bringen.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Forschungsabteilung des technischen Amtes im Reichsluftfahrtministerium durchgeführt.

Zum Schluß erlaube ich mir, dem Leiter der Luftkriegsakademie Gatow, Herrn General der Flieger von Stülpnagel für das Interesse an der Arbeit und die freundliche Förderung der Arbeitsmöglichkeiten meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Zusammenfassung

An Hand von neuen funkenkinematographischen Schlierenaufnahmen wird gezeigt: 1. Die vom Verfasser auf Grund der Sprengseismik seit Jahren vermutete neuartige Wellenausbreitung analog der Kopfwelle des Geschosses kann photographisch nachgewiesen werden. 2. Die neue Kopfwelle tritt sowohl zwischen zwei Flüssigkeiten als auch zwischen Flüssigkeit und festem Körper auf. 3. Die Longitudinal- und die Transversalwelle der festen Körper ergeben zwei verschiedene Kopfwellen in der Flüssigkeit, woraus eine neue Methode zur Bestimmung der elastischen Konstanten resultiert. 4. Die Schlierenphotographie von Modellen in Wasser gestattet die Untersuchung komplizierter akustischer und seismischer Wellenausbreitungen, z. B. im Erdkern. 5. Es wird die Möglichkeit erörtert, die neuartige Wellenausbreitung auf die optische Totalreflexion und die Ausbreitung der Radiokurzwellen zu übertragen. 6. Jegliche Art Reflexion und Brechung kann als Kopfwellen-Erscheinung aufgefaßt und berechnet werden.

Schrifttum

1. O. v. Schmidt, Angewandte Seismik, ZS. f. Geophys. **4** (1928), 143.
2. O. v. Schmidt, Theorie der 3-Schichten-Seismik, ZS. f. Geophys. **7** (1931), 37.
3. O. v. Schmidt, Brechungsgesetz oder senkrechter Strahl? ZS. f. Geophys. **8** (1932), 376.
4. O. v. Schmidt, Über den Energietransport bei der Sprengseismik, ZS. f. Geophys. **10** (1934), 376.
5. O. v. Schmidt, Über die Totalreflexion in der Akustik und Optik, Ann. d. Phys. (5) **19** (1934), 891.
6. O. v. Schmidt, „Sprengseismische Untersuchungen, ZS. f. Geophys. **11** (1935), 83.
7. O. v. Schmidt, Die wandernde Reflexion der Seismik als Analogon zur Kopfwelle der Ballistik, ZS. f. Geophys. **12** (1936), 199.
8. A. J. Fresnel, Ann. de chim. et de phys. **17** (1821), 190; **46** (1823), 225.
9. F. Neumann, Abh. der Berliner Akademie (1835).
10. P. Drude, Wied. Ann. **41** (1890), 759.
11. R. Berger, Gesundh. Ingenieur **37** (1914), 661; **38** (1915), 49.
12. C. Cranz, H. Schardin, Kinematographie auf ruhendem Film und mit extrem hoher Bildfrequenz, ZS. f. Phys. **56** (1929), 147.
13. H. Schardin u. W. Struth, Neuere Ergebnisse der Funkenkinematographie, ZS. f. techn. Phys. **18** (1937), 474.
14. H. Schardin, W. Struth u. W. Woehl, Dum-Dum-Wirkung. Reichsstelle für den Unterrichtsfilm, Nr. C 229.
15. O. v. Schmidt, Neue Erklärung des Kurzwellenumlaufs um die Erde, ZS. f. techn. Phys. **17** (1936), 443.

(Eingegangen am 17. Oktober 1938)

Aussprache

A. Sommerfeld, München: Die wunderschönen Aufnahmen und ihre zweifellos zutreffende Diskussion durch den Herrn Vortragenden scheinen mir nicht den Fresnelschen Formeln, wie sie durch die elektromagnetische Optik abgeleitet werden, zu widersprechen. Die Optik interessiert sich ja nur für stationäre Zustände und sagt über die optisch nicht beobachtbare Frontwelle nichts aus. Außerdem behandelt sie fast nur den Fall der ebenen Welle, während das Erregungszentrum bei diesen Aufnahmen unmittelbar an der Trennungsfläche liegt.

O. von Schmidt, Berlin-Gatow: Wenn man die Fresnelschen Formeln für die Akustik anwendet (und dieses ist noch häufig der Fall), so ergibt sich folgender Widerspruch mit den vorliegenden Versuchen:

Die Fresnelschen Formeln kennen drei Strahlen, den einfallenden, den durchgehenden und den reflektierten Strahl; die vorliegenden Aufnahmen zeigen dagegen auch noch eine vierte reelle Wellenfront, zwingen daher zur Annahme eines vierten Strahles. Hieraus ergibt sich der Schluß, daß die Fresnelschen Formeln für den Fall der Totalreflexion in ihrer bisherigen Gestalt in der Akustik nicht angewandt werden dürfen — und lediglich diese Nichtanwendbarkeit wird von mir betont.

Nur der Versuch kann entscheiden, ob die neue vierte Wellenfront auch in der Optik auftritt, und damit die Anwendbarkeit der Fresnelschen Formeln auch bei elektromagnetischen Wellen eingeschränkt werden muß.

Zur Kolloidphysik disperser Gase

Von R. Auerbach, Berlin

(Mitteilung aus dem Forschungs-Institut der AEG)

Inhalt. Übersicht über Herstellung und Vernichtung kolloider Gase. Dispersionsverfahren und Kondensationsverfahren. Koagulation und Dissolution.

Die klassische physikalische Chemie begann ihre Untersuchungen an gasförmigen Stoffen, weil sie dort die einfachsten theoretischen und experimentellen Voraussetzungen vorfand. Erst sehr viel später ging man zu flüssigen und festen Systemen über. Den umgekehrten Weg schlug die Kolloidchemie ein, indem sie bei den stofflich sehr komplizierten Lösungen von Eiweiß, kolloider Kieselsäure u. a. begann. Erst in neuerer und neuester Zeit zog man auch solche Systeme in den Kreis der Betrachtungen, bei denen eine Phase gasförmig ist. Es gibt hierbei zwei Möglichkeiten: einmal kann das Medium gasförmig sein, wobei es sich um Nebel oder auch Rauch handelt, das andere Mal kann eine gasförmige disperse Phase in einer Flüssigkeit oder einem festen Körper zerteilt sein. Mit dieser letzteren Gruppe wollen wir uns hier im wesentlichen befassen, wobei ich Ihnen die grundsächlichen Verfahren zur Herstellung und Vernichtung solcher Systeme vorführen möchte.

In dem folgenden Schema, welches sich einem von Wo. Ostwald für analoge Fälle aufgestellten anschließt, ist eine Zusammenstellung der verschiedenen Möglichkeiten gemacht.

Herstellung und Vernichtung kolloider Gase

Kolloide Systeme stehen danach zwischen molekularen und grobdispersen Zerteilungen. Die Grenzen zwischen diesen drei Gebieten sind zunächst willkürlich gezogen und ohne Berücksichtigung vorhandener stetiger Übergänge. Trotzdem gibt es viele Eigenschaften, die gerade in dem mittleren kolloiden Gebiete ausgezeichnete Werte aufweisen, also z. B. ein Maximum oder Minimum durchlaufen.

Auf zwei Wegen kann man zu kolloiden Systemen gelangen: einmal kann man von groben Dimensionen ausgehend durch entsprechend weitgehende Zerteilung kolloide Größenordnungen erreichen, die sogenannten Dispersionsverfahren, das andere Mal kann man von molekularen Zerteilungen ausgehen und durch entsprechende Änderung der Zustandsbedingungen zu immer gröberen Systemen gelangen, wobei man Maßnahmen ergreifen muß, daß die Aggregation bei dem gewollten mittleren Zerteilungsgrad haltmacht.

Auf der anderen Seite kann man kolloide Gase in zwei Richtungen vernichten, einmal durch Überführung in den grobdispersen Zustand — Koagulation —, das andere Mal durch Überführung in den molekularen Zustand — Dissolution.

Zunächst die Dispersionsverfahren: Die einfachste Anordnung zum Zerteilen von Gasen in Flüssigkeiten besteht in einer Düse oder einer Mehrzahl von Düsen, indem man beispielsweise ein Rohr mit Löchern versieht und das Gas hierdurch in die Flüssigkeit preßt. Als eine große Zahl parallel geschalteter Düsen kann man die Filterkerzen ansehen, die durch Zusammenfritten von körnigem Material hergestellt werden. Benutzt man den Auftrieb der Gasblasen zum Mitreißen des flüssigen Dispersionsmittels, indem man die Dispersion durch

Rohrleitungen treten läßt, so erhält man das Prinzip der Mammutpumpe, welche neuerdings vielfach in der Technik angewandt wird.

Rührwerke bekannter Art, wie Turbomischer oder Schraubenrührwerke, können auch zur Zerteilung von Gasen Anwendung finden. Schließlich kann man in besonders wirkungsvoller Weise Injektoren anwenden, deren einfachster Repräsentant die Wasserstrahlpumpe ist, und die auch in den verschiedensten abgeleiteten Formen, wie Venturirohre usw., zur Anwendung kommen. In diesen Fällen ist eine Pumpe erforderlich, das Dispersionsmittel durch den Injektor zu fördern.

Auf zwei Wegen können diese Verfahren vervollkommnet werden: Man kann das Gas während des Zerteilungsvorganges unter Unterdruck setzen und erreicht damit, daß nach erfolgter Zerteilung die Gasblasen im Verhältnis des Verwendungsdruckes zum Zerteilungsdruck komprimiert werden. Man hat also mit dem Unterdruck einmal in der Hand, die Teilchengröße überhaupt beeinflussen zu können, das andere Mal kann man durch geeignete Anordnungen außerordentlich hochdisperse Systeme herstellen. Die zweite Möglichkeit zur Vervollkommnung von Gasdispersionen besteht in dem Zusatz oberflächenaktiver Stoffe zum Dispersionsmittel. Genau so, wie bei flüssig-flüssigen Zerteilungen (Emulsionen) durch Zusatz geeigneter Emulgatoren wie Türkischrotöl u. a. der Zerteilungsvorgang außerordentlich gefördert werden kann (Vorführung), besteht auch bei Gasdispersionen die Möglichkeit der Beeinflussung durch geeignete Zusätze, z. B. von 1 v. T. Amylalkohol in wäßriger Lösung (Vorführung).

Die beiden eben angeführten Möglichkeiten zur Vervollkommnung der Herstellungsverfahren disperser Gase lassen sich in entsprechender Weise auch auf die nun zu besprechenden Kondensationsverfahren anwenden.

Während die Technik sich vorwiegend der Dispersionsverfahren bedient, weil diese einer allgemeineren Anwendbarkeit fähig sind und sich nicht wie die Kondensationsverfahren nur auf spezielle Systeme beschränken, so haben letztere den Vorzug, sich leichter und fast ohne apparativen Aufwand durchführen zu lassen.

Chemisch, z. B. durch Ansäuern einer Karbonatlösung oder durch Wasserstoffentbindung aus Säuren durch Metalle, kann man leicht bei Anwendung geeigneter Zusätze, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Rühren, hochdisperse Gaszerteilungen herstellen. Noch einfacher gelingt dies bei der elektrolytischen Zersetzung wäßriger Lösungen, insbesondere wenn man bewegte Elektroden anwendet.

Bei Gärungsprozessen, bei denen Kohlensäure frei wird, erhält man oft auch recht hochdisperse Systeme, zumal in vielen Fällen, z. B. bei Melasse, von vornherein geeignete Stabilisatoren in dem flüssigen Medium vorhanden sind.

Der Umstand, daß die Löslichkeit von Luft in konzentrierter Alkalilauge erheblich geringer ist als in Wasser, wurde in neuerer Zeit wiederholt dazu benutzt (A. Krause und K. Kapitaczyk), wäßrige Lösungen kolloider Luft herzustellen (Vorführung) und zu untersuchen.

In analoger Weise kann man durch Herabsetzung des Druckes der sich über einer im Gleichgewicht befindlichen molekularen Gaslösung befindet, das Gas in dispersem Zustand erhalten. Ich erwähne in diesem Zusammenhang, daß das mehr oder weniger feine Moussieren von Sekt von dessen Gehalt an Schutzkolloiden und oberflächenaktiven Substanzen abhängt.

Schließlich führt jede Anordnung, bei der Kavitation eintritt, zu dispersen Gasen, falls das Medium molekular gelöste Gase enthielt. Setzt man in diesen Fällen geeignete Stabilisatoren zu, so kann man schön opaleszente kolloide Gase erhalten.

Ähnlich mannigfaltig wie bei anderen dispersen Systemen sind die Möglichkeiten zur Koagulation kolloider Gase. Naturgemäß sind hier Änderungen des Druckes und der Temperatur von erheblich größerem Einfluß.

Von Beispielen der Dissolution kolloider Gase seien hier die durch Kavitation erzeugten Systeme angeführt. Versetzt man z. B. Wasser, welches molekular gelöste Luft enthält, mit einer Seife, so erhält man bei Kavitation ein trübes System, weil die molekular gelöste Luft in den kolloiden Zustand übergegangen ist. Ein derartiges Sol hält sich z. B. 5···10 min und wird allmählich wieder klar, nicht deswegen, weil das Gas in dieser Zeit aufgerahmt ist, sondern weil es sich wieder molekular gelöst hat.

Auch durch Änderung der Temperatur, des Druckes oder die Zusammensetzung des Dispersionsmittels kann man in analoger Weise Dissolutionsvorgänge erreichen.

Zusammenfassung

Es wird ein Überblick über die Möglichkeiten der Herstellung feiner Gasdispersionen gegeben. Abgesehen von den Dispersionsverfahren, wie z. B. mittels Düsen, Kerzen, Injektoren, Rührwerken usw., können kolloide Gaszerteilungen auch aus molekularen durch Kondensation entstehen, z. B. durch chemische, elektrochemische oder biologische Reaktionen oder durch physikalische Zustandsänderung. Der Einfluß oberflächenaktiver Stoffe wird gezeigt. Durch Koagulation und Dissolutionsvorgänge können derartige Systeme in den grobdispersen bzw. molekulardispersen Zustand zurückverwandelt werden.

(Eingegangen am 8. Oktober 1938)

Die Druck-Dichte-Beziehung der Elemente bei höheren Drucken am Temperatur-Nullpunkt

Von H. Jensen, Hamburg

(Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik an der Universität Hamburg)

Mit 2 Abbildungen im Text

Inhalt. 1. Berechnung der Dichte in Abhängigkeit vom Druck nach dem Thomas-Fermi-Modell (einschließlich Austausch), das bei höheren Drucken die wirklichen Verhältnisse gut wiedergibt. — 2. Übergang im Fowlers Modell des homogenen Elektronengases bei sehr hohen Drucken (weiße Zwerge). — 3. Anschluß an das experimentell erreichbare Gebiet. — 4. Interpolation zwischen dem experimentellen Verhalten bei niedrigeren Drucken und dem asymptotisch-theoretischen Verhalten für das Eisen ($Z = 26$) durch Benutzung der Geschwindigkeit der Erdbebenwellen im Erdkern. Berechnung der Dichte im Erdmittelpunkt.

1. Die Druck-Dichte-Beziehung wechselt bei niedrigem Druck sehr stark von Element zu Element mit der Lage im periodischen System. Das liegt daran, daß für die Kohäsionskräfte und damit den Platzbedarf nur die äußersten Elektronen maßgeblich sind, und daß die Periodizitäten des Schalenbaues sich im Verlauf der Dichten beim Druck Null widerspiegeln (Lothar Meyers Kurve der Atomvolumina). Man erwartet, daß bei zunehmendem Druck die Eigentümlichkeiten der Schalenstruktur mehr und mehr verwischt werden, weil auch die inneren Elektronen sich in zunehmendem Maße an den Wechselwirkungen beteiligen, und daß demgemäß das Verhalten der Elemente immer ähnlicher wird. Experimentell ist dieses Gebiet freilich noch nicht erreicht; als Hinweis hierauf können wir nur den Umstand werten, daß alle Elemente geringerer Dichte eine größere Kompressibilität besitzen und deshalb schon im experimentell zugänglichen Gebiet die Dichteunterschiede benachbarter Elemente bei zunehmendem Druck immer geringer werden (vgl. Abb. 1).

Zur theoretischen Berechnung des asymptotischen Verhaltens bei höheren Drucken bietet sich nun das Thomas-Fermische Atommodell[1]). Man muß sogar diesen Bereich als das sinnvollste Anwendungsgebiet jenes Modells bezeichnen, denn die gröbste Schematisierung, die ihm zugrunde liegt, nämlich das Absehen von den Feinheiten des Schalenbaues, ist eben hier am ehesten zulässig. Dabei wird andererseits das Paulische Ausschließungsprinzip — welches für die Raumbeanspruchung der Elemente bei höheren Drucken entscheidend ist — in konsequenter und übersichtlicher Weise berücksichtigt.

Das Ergebnis der Rechnungen, bei denen die bereits vorliegenden numerischen Lösungen der Fermi-Gleichung mit Austausch benutzt wurden[2]), ist in der Abb. 1 zusammengefaßt. Als Ordinate ist die Dichte ϱ in g/cm³ aufgetragen (logarithmische Skala), Abszisse ist der Logarithmus des Druckes (p in dyn/cm²). Die theoretische Dichte ist bei vorgegebenem Druck nach dem benutzten Fermi-Modell — das, wie eben erörtert, mit zunehmendem Druck die wirklichen Verhältnisse immer besser wiedergibt — eine glatte Funktion der Ordnungszahl; die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf die Kernladungen 54 und 18. Für höhere Drucke

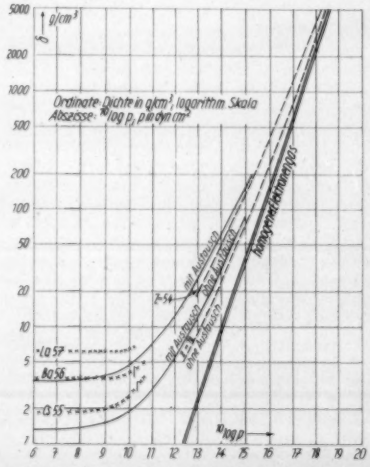


Abb. 1. Beziehung zwischen Druck und Dichte bei $T = 0$
Ausgezogene Kurven: theoretisch, Fermi-Modell mit Austausch;
gebrochene Kurven: theoretisch, Fermi-Modell ohne Austausch; jeweils für die Kernladungen $Z = 54$ bzw. $Z = 18$.
Kreuze: Experimentelle Werte.
Geradenpaar: homogenes Elektronengas (vom Einfluß der Kerne ganz abgesehen)

wurde von der Austauschkorrektion abgesehen (gebrochene Kurven). Man sieht, daß der Austausch bis zu ziemlich hohen Drucken hinauf einen wesentlichen Einfluß hat[3]).

[1]) Vgl. z. B. F. Hund, Erg. d. exakten Naturwiss. **15** (1936), 189.

[2]) H. Jensen, G. Meyer, H. Rohde, ZS. f. Phys. **110** (1938), 277, Anhang, vgl. dort besonders die Fußnote auf S. 287. Ausführliche Wiedergabe der Rechnungen in der ZS. f. Phys., im Erscheinen.

[3]) Daß der Austausch die Ergebnisse so wesentlich verbessert liegt nicht daran, daß hier etwa ein subtiler Quanteneffekt sich geltend macht, sondern daran, daß durch die sogenannte „Austauschkorrektion" vor allem eine zu grobe Schematisierung in der Berechnung der elektrostatischen Energie, die dem Fermi-Modell in seiner ursprünglichen Fassung anhaftete, wieder gut gemacht wird; vgl. z. B. H. Jensen, ZS. f. Phys. **101** (1936), 141, § 2, insbesondere dort Anm. 1.

2. In astrophysikalischen Untersuchungen[4]) (weiße Zwerge) ist das von Fowler eingeführte Modell des „völlig zerquetschten Atoms" vielfach verwendet worden, in dem man die Elektronen als homogenes entartetes Gas betrachtet und vom Einfluß der Kerne völlig absieht. Die sich hiernach ergebende Druck-Dichte-Beziehung wurde als Geradenpaar eingezeichnet[5]). Man erkennt durch den Vergleich mit den neuen Kurven, daß noch bis hinauf bis zu sehr hohen Dichten der Einfluß der Kerne sich sehr geltend macht, selbst bei der Dichte 5000 ist noch der Druck um etwa einen Faktor 2 geringer als nach dem Fowlerschen Modell.

3. Anschluß an das experimentell erreichbare Gebiet [Bridgman[6]), $p =$ einige 10^4 at]. Bei diesen verhältnismäßig geringen Drucken kann das Modell, wie eingangs gesagt, nur ein „mittleres Verhalten der Elemente" wiedergeben. Durch Kreuze sind in der Abb. 1 die experimentellen Druck-Dichte-Kurven für die zu $Z = 54$ benachbarten Elemente Cs_{55}, Ba_{56} und La_{57} markiert. Sie sollten nach der theoretischen Erwartung sich bei höheren Drucken der ausgezogenen Kurve für $Z = 54$[7]) anschmiegen; wie man aus der Abb. 1 entnimmt, ist diese Tendenz durchaus vorhanden.

Bemerkenswert ist, daß bei der Ausführung der Rechnungen nur erst die experimentellen Daten bis zu $p = 1{,}2 \cdot 10^4$ at vorlagen. Hier schien das theoretisch geforderte asymptotische Verhalten durch die experimentellen Daten noch keineswegs gewährleistet, die Kurve für Cs schien zu stark, die für Ba zu wenig gekrümmt zu sein. Inzwischen konnte Bridgman[8]) seine Messungen für diese Elemente bis zu $p = 5 \cdot 10^4$ at ausdehnen. Dabei ergab sich in beiden Fällen bei etwa 20000 at noch ein Umwandlungspunkt[9]); die neuen Kurvenverläufe sind nun mit der theoretischen Erwartung völlig im Einklang. Umgekehrt dürfte man nun wohl auch in anderen Fällen, wenn sich zeigte, daß der gemessene Verlauf nicht recht zu dem theoretischen asymptotischen Verhalten stimmte, einen Umwandlungspunkt bei höheren Drucken vorhersagen.

4. Geophysikalische Anwendungen. Die Lücke zwischen den experimentellen und den asymptotischen Verläufen ist jedoch noch immer beträchtlich. Sie läßt sich wenigstens für das Eisen überbrücken durch Benutzung von geophysikalischen (seismischen) Daten. Nach übereinstimmender Ansicht der Geophysiker[10]) besteht der Erdkern (von einer Tiefe von etwa 3000 km an) aus metallischem Eisen. Die Temperatur ist nach allen geophysikalischen Schätzungen unter 10000° ([11]). Man kann sich nun überzeugen — wenn man den thermischen Ausdehnungskoeffizienten nach Bridgmans Messungen[12]) vorsichtig bis zu den Drucken im Erdinnern extrapoliert — daß man bei den in Frage kommenden Drucken gut diese Temperatur als Null ansehen kann (jedenfalls mit der Genauigkeit, mit der die zu verwendenden seismischen Daten bekannt sind, vgl. unten). Es ist deshalb ein unmittelbarer Anschluß an unsere Berechnungen möglich.

Aus den Laufzeitkurven der Erdbebenwellen ist die Geschwindigkeit der longitudinalen Wellen im Erdinnern berechnet worden[13]). An der Grenze des Erdkerns ist sie etwa 8 bis 9 km/s, im Erdmittelpunkt liegt sie zwischen 11 und 12. Diese Geschwindigkeit c ist mit der Druck-Dichte-Beziehung verknüpft durch die Gleichung $c^2 = \frac{dp}{d\varrho}$; ($p =$ Druck, $\varrho =$ Dichte). Wir kennen also mit der Schallgeschwindigkeit die Tangentenrichtungen an die Druck-Dichte-Kurve. Freilich ist hier zunächst c als Funktion der Tiefe gegeben, während wir sie als Funktion des Druckes gebrauchen. Nun hängt der Druckverlauf mit der Tiefe natürlich ab von der Massenverteilung in der Erde. Glücklicherweise ergeben aber alle Ansätze für die Massenverteilung, welche mit den übrigen geophysikalischen Daten im Einklang sind und insbesondere den richtigen Wert für das Trägheitsmoment der Erde liefern, praktisch den gleichen Druckverlauf[14]) (jedenfalls wieder mit der Genauigkeit, mit der die Schallgeschwindigkeiten bekannt sind). Innerhalb dieser Unsicherheit können wir also $c^2 = \frac{dp}{d\varrho}$ in Abhängigkeit vom Druck als bekannt ansehen. Wir können jetzt eine Interpolationsformel aufstellen, welche genügend viele verfügbare Konstanten enthält, um die folgenden Bedingungen zu erfüllen:

1. An der Anschlußstelle an das experimentelle Gebiet ($p = 1{,}2 \cdot 10^{10}$ dyn/cm^2) die richtigen Werte von ϱ und $d\varrho/dp$.
2. Für sehr hohe Drucke asymptotisches Übergehen in die theoretische Kurve.
3. Bei $p = 2{,}8 \cdot 10^6$ at (4500 km Tiefe):

$$\sqrt{\frac{dp}{d\varrho}} = c = 10 \text{ km/s}^{15}).$$

[4]) Vgl. F. Hund, a. a. O.

[5]) Linke Gerade für $Z = 54$, rechte Gerade für $Z = 18$; die geringfügige Abhängigkeit vom Atomgewicht ergibt sich hier lediglich aus der Variabilität des Verhältnisses A/Z; vgl. F. Hund, a. a. O.

[6]) P. W. Bridgman, Rev. mod. Phys. **7** (1935), 1.

[7]) Die theoretischen Kurven für $Z = 55$ bis 57 fallen innerhalb der Zeichengenauigkeit hiermit zusammen.

[8]) P. W. Bridgman, Proc. Am. Ac. of Arts and Sc. **72**, H. 5 (1938). Herrn Prof. Bridgman bin ich für die Zusendung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

[9]) Hieraus entnimmt man, daß bis zu diesen Drucken hinauf die Schalenstruktur noch eine wesentliche Rolle spielt.

[10]) E. Wiechert, Gött. Nachrichten (1925), 251; Handbuch d. Geophysik **2** (1933), Kap. 3.

[11]) Vgl. E. Tams, Grundzüge der phys. Natur der festen Erde, I. Teil, Berlin (1932); dort weiteres Schrifttum.

[12]) P. W. Bridgman, Proc. of Am. Ac. of Arts a. Sc. **70**, H. 3 (1935).

[13]) B. Gutenberg u. C. Richter, Gerl. Beiträge z. Geophys. **45** (1935), 280; Handb. d. Geophys. (1933) **2**, Kap. 14.

[14]) Vgl. Handbuch d. Geophysik **2**, Kap. 14, Abb. 157; K.E. Bullen, Transact. Roy. Soc. New Zeeland **67** (1937), 122.

[15]) Die Tiefe 4500 km ist als Bezugspunkt gewählt, weil hier die Unsicherheit des Druckes und der Schallgeschwindigkeit am geringsten ist; vgl. die zitierte Abb. 157 im Handbuch d. Geophysik **2**.

Eine Reihe versuchsweise gewählter Formeln lieferten praktisch den gleichen Verlauf, die in Abb. 2 eingezeichnete gebrochene Kurve hatte folgende Gestalt: Mit $\varrho_0(p)$ sei der theoretische Verlauf bezeichnet, dann setzen wir:

$$\varrho = \varrho_0 + \varrho_1; \quad \varrho_1 = A\,(1 + a\,\varrho_0)\,e^{-\alpha\,\varrho_0}.$$

Mit den Werten $A = 7{,}25$; $a = 0{,}235$; $\alpha = 0{,}30$ werden die genannten Bedingungen erfüllt.

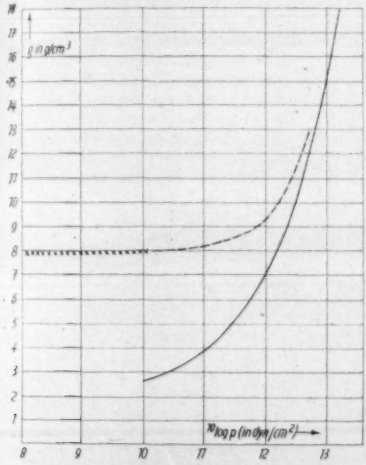


Abb. 2. Interpolation zwischen dem experimentellen und dem asymptotisch-theoretischen Verhalten für Eisen ($Z = 26$).
Kreuze: experimentelle, ausgezogen: theoretische, gebrochen: interpolierte Druck-Dichte-Beziehung

In Abb. 2 sind durch Kreuze die experimentellen Daten (Bridgman), durch die ausgezogene Kurve der theoretische Verlauf, und schließlich durch die gebrochene Kurve der eben berechnete interpolierte Verlauf wiedergegeben.

Aus dem so berechneten Dichteverlauf läßt sich jetzt z. B. der Wert der Dichte im Erdmittelpunkt ($p \approx 3{,}5 \cdot 10^6$ at) ablesen; es ergibt sich $\varrho = 11{,}5$. Dieser hohe Dichtewert ist im Einklang mit den neueren geophysikalischen Ansätzen[16]) über die Massenverteilung in der Erde und kann als physikalische Begründung für die dort zum Teil noch willkürlich gewählten Werte angesehen werden[17]).

[16]) K. E. Bullen, a. a. O. und Monthly Notices, Geophysical Supplement **3** (1936), 395.

[17]) Ausführlichere geophysikalische Anwendungen der hier gewonnenen Druck-Dichte-Beziehung sollen an anderer Stelle erscheinen.

(Eingegangen am 27. Oktober 1938)

Kernphysikalische Arbeiten aus dem Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

Von W. Bothe, Heidelberg

Mit 7 Abbildungen im Text

Inhalt. Zusammenhängender Bericht über die Hauptergebnisse folgender neuer Arbeiten: K. Gailer, Resonanzen bei der (n, α)-Umwandlung von Neon. N. K. Saha, Beziehungen zwischen den Umwandlungen des Fluors durch α-Strahlen. R. Fleischmann, Zusammensetzung der durch langsame Neutronen erzeugten Cadmiumstrahlung. F. Norling, Koinzidenzmessungen an den β- und γ-Strahlen des künstlich radioaktiven Arsens. W. Bothe und W. Gentner, Kernphotoeffekte mit den γ-Strahlen aus $^{11}B(p, \gamma)$.

Die Arbeiten, die in aller Kürze besprochen werden sollen, können aufgefaßt werden als Beiträge zu einer „Spektroskopie der Atomkerne", wenn man die rein experimentelle Ermittlung von Kernniveaus und die Prüfung einiger sehr allgemeiner theoretischer Regeln über Termsysteme von Atomkernen schon so bezeichnen darf.

Nach den sehr fruchtbaren Vorstellungen, die Bohr[1]) vor einiger Zeit entwickelt hat, hat man es bei einer Kernreaktion im allgemeinen mit drei verschiedenen Kernen zu tun (z. B. Abb. 1): Ein Anfangskern A, der sich notwendig im Grundzustand befindet, wird mit einem Teilchen beschossen. Durch Einfang des Teilchens entsteht ein Zwischenkern Z, welcher praktisch stets in einem ziemlich hohen Anregungszustand ist. Durch Zerfall des Zwischenkerns unter Aussendung eines Teilchens entsteht der Endkern E, der entweder im Grundzustand oder angeregt zurückbleiben kann. Im letzteren Falle wird nachträglich das γ-Strahlenspektrum des Endkerns ausgesandt; die Ausmessung dieser Spektren stellt einen Weg dar zur Ermittlung der Terme des Endkerns[2]). Dem γ-Spektrum entspricht ein Energiespektrum der ausgesandten Teilchen, welches ebenfalls die Terme des Endkerns liefert[3]). Hierauf soll später noch eingegangen werden.

Die Terme des Zwischenkerns treten in Erscheinung bei den sogenannten Resonanzeffekten[4]), worunter nach den neuen Vorstellungen folgendes zu verstehen ist. Da sowohl der Anfangskern als auch der Zwischenkern in einem wohldefinierten Energiezustand sein sollen, muß das eindringende Teilchen eine wohldefinierte Energie (Resonanzenergie) besitzen, damit der Zwischenzustand entstehen und die Umwandlung stattfinden kann.

[1]) N. Bohr, Nature **137** (1936), 344; N. Bohr u. F. Kalckar, Dansk. Videnskab. Selsk. **14** (1937), 10.

[2]) W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **66** (1930), 289; W. Bothe, ebd. **100** (1936), 273.

[3]) W. Bothe u. H. Fränz, ZS. f. Phys. **49** (1928), 1; W. Bothe u. H. Becker, a. a. O.

[4]) H. Pose, ZS. f. Phys. **64** (1930), 1.

Aus demselben Grunde muß auch das ausgelöste Teilchen eine wohldefinierte Energie (Resonanzenergie) besitzen. Ob man die Resonanzeindringung oder den Resonanzaustritt zur Ermittlung der Terme des Zwischenkerns benutzt, ist im Prinzip gleichgültig und nur eine Frage der praktischen Durchführbarkeit. So war es z. B. bis jetzt nicht möglich, bei (n, α)- und (n, p)-Reaktionen die Resonanzenergien der eindringenden Neutronen direkt zu bestimmen, weil die erforderlichen homogenen Neutronenquellen fehlen. Jedoch hat Wilhelmy[5]) eine wirkungsvolle Methode ausgearbeitet, um die Resonanzenergien der austretenden α-Teilchen bzw. Protonen zu messen. Wilhelmy hat z. B. für den Prozeß ^{14}N (n, α) ^{11}B vier α-Resonanzenergien ermittelt, die gedeutet werden konnten durch Übergänge von verschiedenen Anregungszuständen des Zwischenkerns (^{15}N) zum Grundzustand des Endkerns (^{11}B). K. Gailer[6]) hat nun

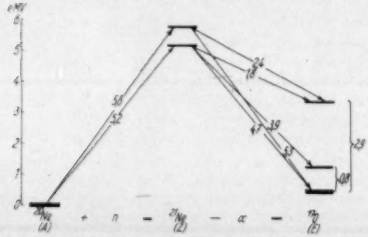


Abb. 1. Resonanzen bei ^{20}Ne (n, α) ^{17}O (Gailer)

in derselben Weise die Reaktion ^{20}Ne (n, α) ^{17}O behandelt, für welche in experimenteller Hinsicht die Verhältnisse etwa ebenso günstig liegen sollten wie für Stickstoff. Dennoch waren die Ergebnisse zunächst weniger klar. Die Resonanzmaxima kamen weniger scharf heraus, und der allgemeine Eindruck war, daß viele Maxima vorhanden waren, die sich zum Teil überlappten. Mit einiger Sicherheit konnten fünf Resonanzenergien ausgemessen werden. Es wurde vermutet, daß diese Vielheit dadurch zustande kommt, daß nicht nur der Grundzustand, sondern auch angeregte Zustände des Endkerns auftreten, welche mit mehreren Zuständen des Zwischenkerns kombinieren. Diese Vermutung bestätigte sich nachträglich. Burcham[7]) in Cambridge hat nämlich aus einer ganz anderen Kernreaktion die Anregungszustände des Endkernes ^{17}O genauer bestimmen können. Die zwei untersten davon sind in Abb. 1 (E) eingetragen, und es zeigt sich nun, daß man nur zwei Zustände des Zwischenkernes anzunehmen braucht, um alle fünf beobachteten Resonanzenergien innerhalb der Meßgenauigkeit zu deuten (Abb. 1). Nur eine von den sechs zu erwartenden Resonanzgruppen wurde nicht beobachtet.

Die Frage nach den Zuständen des Zwischenkerns kann weiter dadurch kompliziert werden, daß der Zwischenkern zweierlei Möglichkeiten hat, unter Aussendung verschiedener Teilchenarten zu zerfallen, so daß zwei verschiedene Endkerne auftreten (schematische Abb. 2). N. K. Saha[8]) hat einen solchen Fall einer „verzweigten Reaktion" untersucht, nämlich die Umwandlung von ^{19}F durch α-Strahlen unter Aussendung von Protonen oder Neutronen. Hier interessiert besonders die Frage, ob beide Endkerne aus demselben oder aus verschiedenen Zuständen des Zwischenkerns hervorgehen. Um dies zu entscheiden, hat Saha möglichst genau die „Anregungskurven", d. h. die Ausbeuten an Neutronen einerseits, Protonen andererseits in

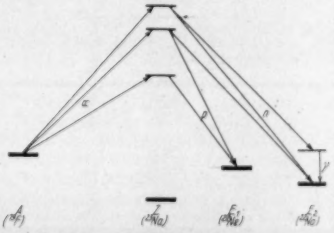


Abb. 2. Schema einer verzweigten Kernreaktion

Abhängigkeit von der α-Energie aufgenommen; wenn die α-Energie einen Resonanzwert erreicht, entsteht ein stufenförmiger Anstieg in der betreffenden Anregungskurve. In Abb. 3 sind diese Resonanzenergien dargestellt; die Abbildung gibt unmittelbar die Anregungsstufen des Zwischenkerns an, getrennt nach Protonen- und Neutronenzerfall (der Grundzustand ist nicht eingetragen, weil er nicht genau genug bekannt ist). Man sieht, daß die beiden Zustände, welche durch α-Energien von 3,8 und 5,1 eMV entstehen, „dual" zerfallen, es können sowohl Protonen als auch Neutronen daraus entstehen. Die anderen Zwischenzustände liefern praktisch entweder nur Protonen oder nur Neutronen, es könnten also hier „Übergangsverbote" wirksam sein. Weiter sind noch folgende Punkte interessant: Die neutronenaussendenden Zustände des Zwischenkerns liegen dichter als die protonenaussendenden; dies scheint nach unseren Erfahrungen eine Regel zu sein, für die aber noch keine theoretische Deutung gegeben werden kann. Ferner gewinnt man den Eindruck, daß mit zunehmender Anregung die Anregungszustände dichter zusammenrücken; dieser

[5]) E. Wilhelmy, ZS. f. Phys. **107** (1937), 746.
[6]) K. Gailer, ZS. f. Phys. **110** (1938), 605.
[7]) W. E. Burcham, Tagung der British Association, Cambridge, August 1938.
[8]) N. K. Saha, ZS. f. Phys. **110** (1938), 473.

Schluß ist mit den neuen Vorstellungen von Bohr im Einklang[9]). Schließlich hat Saha auch noch in derselben Weise die α-Resonanzenergien für die begleitende γ-Strahlung ausgemessen. Wie Abb. 3 zeigt, fallen die beobachteten γ-Resonanzen sämtlich mit Neutronenresonanzen zusammen. Dies bedeutet, daß die γ-Strahlen von den angeregten Endkernen ausgesandt werden (vgl. Abb. 2). Jedenfalls besteht hiernach, wie auch nach den Ausbeuteverhältnissen, kein Anlaß, zur Deutung der γ-Strahlung einen dritten Prozeß, wie etwa unelastische Streuung anzunehmen, wie es frühere Autoren für notwendig hielten.

Es gibt Reaktionen, bei denen der Endkern mit dem Zwischenkern identisch ist, weil der Zwischenkern kein Teilchen aussendet, sondern unter γ-Emission in den eigenen Grundzustand übergeht (Ein-

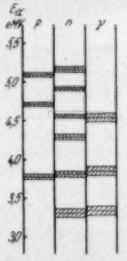


Abb. 3. Resonanzen bei $^{19}F\ (\alpha, p)\ ^{22}Ne$ und $^{19}F\ (\alpha, n)\ ^{22}Na$ (Saha). Die schraffierten Balken bezeichnen die Meßgenauigkeit

fangprozeß). Dies ist die Regel bei den Umwandlungen durch langsame Neutronen (Fermi-Prozesse; vgl. das Schema Abb. 4). R. Fleischmann[10]) hat sich neuerdings besonders mit den γ-Strahlen befaßt, welche in Cadmium durch langsame Neutronen erzeugt werden. Hierbei ergab sich folgende Fragestellung. Die Gesamtenergie der ausgesandten γ-Strahlen sollte, nach den Kernmassen zu urteilen, etwa 9 eMV betragen. Dagegen wurde die mittlere Quantenenergie nur zu rund 4 eMV gemessen. Es muß also eine Aufspaltung der Gesamtenergie in mehrere Quanten eintreten, indem der Übergang in den Grundzustand kaskadenartig über Zwischenzustände hinweg erfolgt (Abb. 4). Dann müssen aber mehrere Quanten praktisch gleichzeitig ausgesandt werden. In der Tat konnte Fleischmann durch Koinzidenzversuche zeigen, daß im Mittel etwa zwei bis drei Quanten je Elementarprozeß entstehen. Weiter konnte man nun fragen, ob hierbei auch Übergänge zwischen nahe beieinanderliegenden Zuständen, also erheblich weichere γ-Komponenten auftreten. Fleischmann konnte nach verschiedenen Methoden keine weichen γ-Komponenten von vergleichbarer Intensität feststellen. Dieses Ergebnis war zunächst überraschend, denn nach den heutigen Kenntnissen ist zu erwarten, daß ein so schwerer Kern wie Cadmium bei so hoher Anregung bereits sehr viele, dicht liegende Niveaus besitzt. Daß trotzdem die Übergänge zwischen benachbarten Niveaus so selten sind, wird auf folgende Weise verständlich[11]). Eine so hohe Anregung ist aufzufassen als Kombination vieler Einzelanregungen verschiedener Kernbestandteile. Für zwei dicht benachbarte Gesamtanregungen müssen diese Kombinationen sehr verschieden sein, daher wird die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen ihnen sehr klein.

Denkt man sich in dem allgemeinen Schema den Anfangskern fort, so hat man das Schema

Abb. 4. Schema des Neutroneneinfangs

der spontanen Radioaktivität. Von den Problemen, die sich hier für die Zustände des Endkerns ergeben, sei nur eines herausgegriffen: die Frage nach dem Grundzustand. Wie schon oben erwähnt, erhält man Aufschluß über die Zustände des Endkerns, indem man, von einem bestimmten Zustand des zerfallenden Kerns ausgehend, das Energiespektrum der ausgesandten Teilchen (hier α- oder β-Teilchen) bestimmt. Indessen darf man keineswegs schließen, daß die energiereichste der beobachteten Teilchengruppen notwendig zum Grundzustand des Endkerns gehört, denn es kann sein, daß der direkte Übergang in den Grundzustand überhaupt nicht oder sehr selten vorkommt. Dagegen ist ein anderes Kriterium sicher: Wenn eine Teilchengruppe mit einer praktisch gleichzeitigen γ-Strahlung gekoppelt ist, gehört sie sicher zu einem Anregungszustand, andernfalls zum Grundzustand (oder allenfalls einem metastabilen Zustand)[12]) des Endkerns. Die Frage kann also durch Koinzidenzmessungen entschieden werden, wie früher im Falle des RaC geschehen[13]). F. Norling[14]) hat nun entsprechende Versuche an einem künstlichen β-γ-Strahler, dem ^{76}As durchgeführt. Das Ergebnis zeigt Abb. 5. Bekanntlich tritt bei einem

[9]) Vgl. auch E. Fünfer, Ann. d. Phys. (5) **32** (1938), 313.
[10]) R. Fleischmann, ZS. f. Phys. (im Druck).
[11]) N. Bohr, Tagung der British Association, Cambridge, August 1938.
[12]) Vgl. W. Bothe u. H. Maier-Leibnitz, ZS. f. Phys. **107** (1937), 513.
[13]) W. Bothe u. H. Maier-Leibnitz, ZS. f. Phys. **104** (1937), 604.
[14]) F. Norling, ZS. f. Phys. (im Druck).

β-Strahler an die Stelle des linienartigen Teilchenspektrums eine Superposition von kontinuierlichen Partialspektren, jedes mit einer scharf definierten oberen Grenze, welche in energetischer Beziehung die Rolle einer Linie vertritt. In Abb. 5 sind die beiden Teilspektren β_1 β_2 eingezeichnet, in welche nach Harteck, Knauer und Schaeffer[15]) die gesamte β-Strahlung (β) des ^{76}As zu zerlegen ist. Nach diesen Autoren sollte β_1 gekoppelt sein mit einer γ-Strahlung von 2,1 eMV, entsprechend der Differenz der beiden Energiegrenzen, während β_2 nicht mit γ-Strahlen gekoppelt sein sollte, weil dieser Teil der β-Emission zum Grundzustand des Endkerns führen sollte. Das Ergebnis von Norling bestätigt nicht diese Erwartung: das „Koinzidenzspektrum K" (Abb. 5) erstreckt sich weit über die

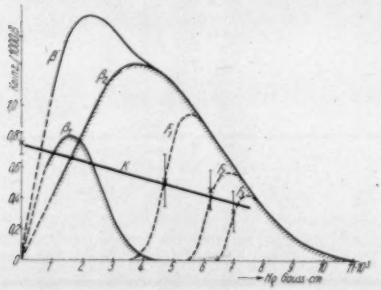


Abb. 5. $^{r}\beta$-γ-Koinzidenzen bei ^{76}As → ^{76}Se ± ε (Nolring)

Grenze von β_1 hinaus (die Meßpunkte sind eingezeichnet an der unteren Grenze der durch verschiedene Filter hindurchgelassenen Anteile F_1, F_2, F_3). Hieraus ist zu schließen, daß die Dinge komplizierter liegen müssen als Harteck und Mitarbeiter annahmen, insofern als der Endkern noch in einem weiteren Zustand auftreten kann, welcher über oder unter dem von diesen Autoren als Grundzustand gedeuteten liegen kann. Dies mag als weiteres Beispiel dafür dienen, wie durch Koinzidenzmessungen ein vermutetes Termschema eines Kerns kontrolliert werden kann.

Ein letzter Sonderfall unseres allgemeinen Schemas nach Abb. 1 ist noch zu erwähnen, bei welchem der Anfangskern mit dem Zwischenkern identisch ist. Wenn der Zwischenkern durch Absorption von γ-Strahlen aus dem Anfangskern entsteht, hat man den sogenannten „Kernphotoeffekt" (Abb. 6), den W. Bothe und W. Gentner[16]) kürzlich an einer größeren Zahl schwererer Kerne beobachten konnten. Hierbei wurde als γ-Strahlung die 17 eMV-Strahlung benutzt, welche bei Beschießen von Lithium mit Protonen entsteht; der Effekt wurde nachgewiesen mittels der künstlichen Radioaktivität der Endkerne. Die wichtigste Frage, die hierbei entsteht, ist die, ob spektrale Selektivitäten auftreten, ob also das Absorptionsspektrum der Kerne in dem betreffenden Energiegebiet linienartig oder kontinuierlich ist. Die damaligen Versuche schienen auf eine Selektivität hinzudeuten, indem gewisse Kerne keine Andeutung eines Photoeffekts zeigten, obwohl die Beobachtungsbedingungen dabei ebenso günstig waren wie in den positiven Fällen. Auf der anderen Seite war theoretisch zu erwarten, daß bei so hoher Anregung die Zustände schon so dicht liegen, daß sie praktisch zu einem Kontinuum verschmelzen, wenn man vielleicht von den leichtesten Kernen absieht. Diese Frage konnte nur entschieden werden, indem die Versuche mit einer anderen γ-Strahlung wiederholt wurden. Hierfür

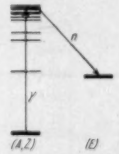


Abb. 6. Schema des Kernphotoeffekts

kam vor allem die γ-Strahlung in Betracht, welche man durch Beschießen von Bor mit Protonen erhält. Die Hauptlinie dieser Strahlung hat 11,8 eMV; daneben kommt noch eine Linie von 16,6 eMV in Betracht, welche aber nur etwa $^1/_7$ der Intensität der Hauptlinie besitzt[17]). Um diese Strahlung mit ausreichender Intensität zu erzeugen, mußten erheblich schnellere Protonen verwendet werden als im Falle der Lithiumstrahlung, daher wurde die früher beschriebene Hochspannungsanlage vergrößert, so daß sie Protonen bis zu etwa 1000 kV lieferte. Soweit bisher die neuen Ergebnisse[18]) reichen, tritt der Effekt mit beiden Strahlungen bei denselben Kernen auf, dabei sind die relativen Ausbeuten, etwa auf Cu bezogen, nicht sehr verschieden. Auch die absoluten Ausbeuten bei Cu, je γ-Quant der beiden Strahlungen gerechnet, sind nach besonderen Vergleichsmessungen nicht sehr verschieden, nämlich nur um einen Faktor von etwa 2,3 zugunsten der Lithiumstrahlung. Die Gesamtheit dieser Ergebnisse weist darauf hin, daß wenigstens bei den schwereren Kernen keine spektralen Selektivitäten auftreten, daß also das Absorptionsspektrum der Kerne in diesem Gebiet im wesentlichen kontinuierlich ist. Für die leichtesten Kerne müssen erst noch

[15]) P. Harteck, F. Knauer u. W. Schaeffer, ZS. f. Phys. **109** (1938), 153.

[16]) W. Bothe u. W. Gentner, ZS. f. Phys. **106** (1937), 236.

[17]) W. H. Fowler, E. R. Gaerttner u. C. C. Lauritsen, Phys. Rev. **53** (1938), 628.

[18]) W. Bothe u. W. Gentner, Naturwissensch. **26** (1938), 497, 517.

weitere Versuche durchgeführt werden. Interessant ist noch das Verhalten der beiden Isomere[19]) des ^{80}Br: während mit der Lithiumstrahlung das Aktivitätsverhältnis ^{80}Br (18 min): ^{80}Br (4,5 h) gleich 0,9 ist, ergibt sich mit der Borstrahlung dieses Verhältnis zu 2,6. Dies zeigt unter anderem deutlich, daß im Falle der Borstrahlung wirklich eine wesentlich andere γ-Wellenlänge wirksam war als im Falle der Lithiumstrahlung.

Zusammenfassung

An Hand neuerer Untersuchungen werden die verschiedenen Typen von Kernumwandlungen im Zusammenhang diskutiert, insbesondere im Hinblick auf Probleme der Kernspektroskopie.

[19]) W. Bothe u. W. Gentner, Naturwissensch. **25** (1937), 284.

(Eingegangen am 15. Oktober 1938)

Aussprache

A. Sommerfeld, München: Eine Folgerung aus der hier nachgewiesenen β-γ-Koppelung wäre die, daß man die β-Zerfallstheorie (Fermi, Uhlenbeck) nur je auf die einzelnen Bestandteile des Spektrums anwenden darf, die zu gleichem Endzustand (gleiche γ-Strahlung) gehören.

G. Ortner, Wien: In Wien wurde von mir und Herrn Protiwinsky die Reaktion $^{14}N + {}^{1}n \rightarrow {}^{11}B + {}^{4}He$ untersucht, und zwar nach der Methode, die erstmalig von Wilhelmy verwendet wurde.

Es zeigte sich, daß die 12 Resonanzmaxima, die gefunden wurden, durch eine Überlagerung angeregter Zustände des Zwischenkernes ^{15}N und des Endkernes ^{11}B gedeutet werden können.

Die Annahme, daß die vier Maxima mit der größten Energie Anregungszuständen des Zwischenkernes mit ^{11}B im Grundzustand entsprechen, die Maxima mit kleinerer Energie aber zu angeregten Zuständen des ^{11}B-Kernes gehören, ergibt für die Anregungsenergien des ^{11}B-Kernes im Mittel 2,25 und 4,25 eMV, in befriedigender Übereinstimmung mit den aus der Reaktion $^{10}B + {}^{2}H + {}^{11}B + {}^{1}H$ gefundenen Anregungsstufen.

Abb. 7. Schweres Elektron. Kammerfüllung Propan. Magnetfeld 1600 Gauss

H. Maier-Leibnitz, Heidelberg: Mit einer „langsamen" Wilson-Kammer wurde ein schweres Elektron gefunden, das in der Kammer endet. (Vgl. Abb. 7.) Es zeigt deutliche Zunahme der Krümmung und der Ionisation nach dem Ende zu. Daraus läßt sich eine vorläufige Reichweitenkurve konstruieren. Als Masse des gezeigten Teilchens ergibt sich etwa das 130fache der Elektronenmasse[20]).

R. de L. Kronig, Groningen (Holland): Sind auf Ihren Aufnahmen schwerer Teilchen Andeutungen vorhanden, daß am Ende der Bahn etwas Besonderes stattfindet; Andeutungen, woraus man etwas über das endgültige Schicksal dieser Teilchen entnehmen könnte?

H. Maier-Leibnitz, Heidelberg: Nein, es wurden keine Teilchen am Ende der Bahnen beobachtet.

[20]) Vgl. auch H. Maier-Leibnitz, Naturwissensch. **26** (1938), 677.

Mehrfachzertrümmerung von Atomkernen durch kosmische Strahlung; Ergebnisse aus 154 Zertrümmerungssternen in photographischen Platten

Von Hertha Wambacher, Wien

(Mitteilung des II. Physikalischen Instituts der Universität Wien)

Mit 14 Abbildungen im Text

Inhalt. In der Nebelkammer nachgewiesene Mehrfachzertrümmerungen. Nachweis schwerer Teilchen nach der photographischen Methode. Reichweiten- (und Energie-) bestimmung der beobachteten Teilchen mit Hilfe des Zusammenhanges zwischen ihrer Ionisierungsfähigkeit und der Korndichte ihrer Bahnspuren in der photographischen Schicht. 154 beobachtete Zertrümmerungssterne. Ihre Verteilung nach Teilchenzahl, Energie der einzelnen Teilchen und gesamter ausgesandter Energie. Hinweis auf die Verdampfungsvorstellung.

1. Nachweismöglichkeiten für Mehrfachzertrümmerungen

Die meisten bisher näher untersuchten Atomkernprozesse sind eigentlich mehr Kernumwandlungen als -zertrümmerungen, da es sich meistens nur um den Austausch eines Kernbestandteiles gegen das eindringende Teilchen handelt. Kernzertrümmerungen, bei welchen aus dem Atomkern mehrere Bestandteile herausgeschlagen werden, sind nur für sehr große Energien des eindringenden Teilchens zu erwarten, wie sie nur in der Höhenstrahlung vorkommen. Es wurde daher erwartet[1]), daß durch die Höhenstrahlung Atomkerne unter Aussendung mehrerer schwerer Teilchen zertrümmert werden könnten; die ersten Erscheinungen, welche auf derartige Prozesse hinwiesen, wurden in

[1]) N. Bohr, Naturwissensch. **24** (1936), 241.

der Nebelkammer beobachtet[2]). Abb. 1[3]) zeigt eine derartige Aufnahme: von einem Punkt eines als Absorber durch die Kammer gelegten Blechstreifens a gehen einige dünne (b, c, d) und zwei dicke Nebelstrahlbahnen (e, f) aus. Die ersteren können von Elektronen und Positronen oder von sehr schnellen schweren Teilchen herrühren, die letzteren beiden müssen langsameren schweren Teilchen zugeschrieben werden. Die Bestimmung der Teilchenart sowohl als auch ihrer Energie stößt auf große Schwierigkeiten. Unter der Annahme, daß es sich bei den schmalen Nebelbahnspuren um Elektronen und Positronen, bei den breiten Bahnspuren um

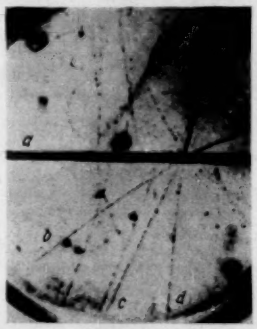


Abb. 1. Zertrümmerungsstern in der Nebelkammer

relativ langsame Protonen handelt, ist in einigen Fällen die Energie berechnet worden: danach bewegen sich die Elektronenenergien größtenteils in der Größenordnung von 10^8 eV, die angegebenen Protonenenergien reichen bis etwa 40 MVe. Leider ist bei keinem der beobachteten Fälle der gemeinsame Ausgangspunkt der Bahnspuren zu sehen, da sich die zertrümmerten Atomkerne meistens entweder im Metallabsorber oder in der Kammerwand befinden. Gewöhnlich treten nur ein bis zwei, maximal sechs schwere Teilchen auf und mehrere, bis zu 17 leichte, bzw. sehr schnelle schwere Teilchen. Außer den von einem gemeinsamen Punkt ausgehenden Strahlen wurden noch etwas häufiger einzeln auftretende schwere Teilchen gefunden. Da alle diese Prozesse sehr selten sind, konnte mit der Wilson-Kammer bisher nur ein geringes Beobachtungsmaterial gesammelt werden; inzwischen bot die photographische Methode die Möglichkeit, auf dem Gebiet der Mehrfachzertrümmerungen, wenigstens was die schweren Teilchen betrifft, einige Beobachtungen zu machen[4]). Die Seltenheit dieser Vorgänge wirkt bei dieser Methode weniger störend, da man ja eine Platte monatelang ununterbrochen exponieren kann. Außerdem bietet die dichtere Emulsion der photographischen Platte eine größere Wahrscheinlichkeit für die Zertrümmerung eines ihrer Atomkerne als die gasförmige Füllung der Wilson-Kammer, namentlich wenn mit 70 bis 100 µ dick gegossenen Platten gearbeitet wird. Genaue Angaben über die Ausbeute können noch nicht gemacht werden, doch kommt in 2000 m Seehöhe ungefähr alle drei bis sechs Wochen eine Mehrfachzertrümmerung je cm² vor und etwa sechzigmal soviel einzeln auftretende

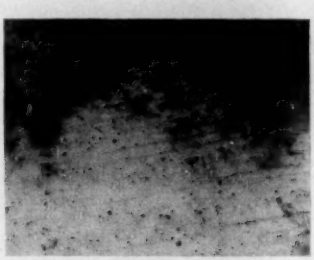


Abb. 2. Zertrümmerungsstern in der photographischen Schicht

Bahnspuren. Abb. 2 zeigt einen derartigen Zertrümmerungsstern in starker Vergrößerung. Der Durchmesser eines Schwärzungskorns beträgt ungefähr 0,5 µ.

2. Die photographische Methode

Es fragt sich nun, wie man von derartigen Gebilden zu Aussagen über die beiden Grundfragen, nach der Gattung und Energie der ausgesandten Teilchen kommt. Um diese Methode näher zu erläutern, betrachten wir zunächst die schematische Zeichnung Abb. 3, welche das Prinzip der Wirkungsweise eines schweren Teilchens in der Emulsion veranschaulichen soll. Das Bild zeigt einen Querschnitt durch die photographische Platte. Die eingezeichneten Kreise bedeuten die AgBr-Körner, die mit H bezeichneten Linien zwei Protonenbahnen. Die Dicke der Emulsion beträgt, wie schon erwähnt, 70 bis 100 µ. Da die beobachteten Bahnspuren Längen bis zu mehr als 10000 µ (1 cm) in der Schicht erreichen, ist zu ermessen, wie selten eine längere Bahnspur, wenn die Winkelverteilung gleichmäßig ist, in der Schicht

[2]) P. Kunze, ZS. f. Phys. **83** (1933), 1; C. J. Anderson u. N. H. Neddermeyer, Phys. Rev. **50** (1936), 263 und andere.

[3]) Aus der angeführten Arbeit von Anderson und Neddermeyer.

[4]) Zuerst wurde von E. G. Steinke auf diese Möglichkeit hingewiesen.

endigen wird, wie die eine der beiden auf der Zeichnung. Die meisten gehen durch die ganze Emulsion und enden im Glas bzw. in der Luft. Die schüttere Bahnspur rührt von dem härteren Teilchen her. Ein in die Schicht eindringendes Proton durchsetzt auf seinem Weg die Bromsilberkörner und macht eine Anzahl davon entwickelbar. Die Zahl der nach der Entwicklung geschwärzten AgBr-Körner hängt von zwei verschiedenen Umständen ab: 1. von den Eigenschaften der verwendeten Plattensorten und 2. von der Ionisierungsfähigkeit des Teilchens auf dem betrachteten Wegstück. Zu Punkt 1, welcher die vom Standpunkt der photographischen Forschung aus interessanten Fragen betrifft, sei hier nur Folgendes bemerkt: zunächst sind nur feinkörnige, kornreiche Emulsionen (aus Gründen der Treffwahrscheinlichkeit) zum Nachweis derartiger Bahnspuren zu verwenden, in der Art der handelsüblichen Prozeß-, Kontrast- und Reproduktionsplatten.

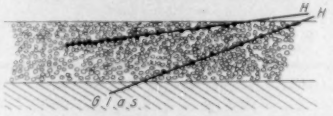


Abb. 3. Schematische Darstellung der Wirkung schwerer Teilchen in der photographischen Schicht

Diese Plattensorten geben zwar alle Bahnspuren der stark ionisierenden α-Strahlen wieder, doch nicht oder nur zum Teil die Bahnspuren von Protonen[5]). Es konnte nun gezeigt werden, daß diese Platten durch Vorbehandlung mit Pinakryptolgelb und verwandten Farbstoffen für Protonen von einer Energie bis etwa 10 MVe sensibilisiert werden konnten[6]). Pinakryptolgelb besitzt bekanntlich die Eigenschaft, bei Anwesenheit von Sauerstoff stark zu desensibilisieren, außerdem aber noch die Fähigkeit, eine bestimmte Art von Prozessen im AgBr-Korn durch sogenannte „Keimbloßlegung" zu sensibilisieren. Diese letztere Eigenschaft ist vom Sauerstoffgehalt des Versuchsraums unabhängig. Wenn man nun durch Exponieren bei niederem Luftdruck oder in Stickstoffatmosphäre den Sauerstoff und damit die Desensibilisierung ausschaltet, kann man sich der Sensibilisierung bei der Exposition gegen Protonen bedienen. Die diesbezüglichen Arbeiten, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, wurden größtenteils von Blau, zum Teil mit Mitarbeitern, in Wien gemacht[6]). Die mit Pinakryptolgelb vorbehandelten Platten bewährten sich aber nicht bei der Exposition gegen Höhenstrahlen, da sie nach einigen Wochen schleierten und außerdem das Exponieren in Stickstoffatmosphäre Unbequemlichkeiten bot. Doch brachte nun die Firma Ilford in dankenswerter Weise eine Reihe von Plattensorten für die Zwecke der Atomkernforschung heraus. Es sind dies die verschiedenen *R*-Platten und die Neue Halfetone-Platte. Die letztere wurde zur vorliegenden Arbeit verwendet[7]) und auf unseren Wunsch von der Firma entgegenkommenderweise in dicker Schicht hergestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte. Diese Platten geben also Bahnspuren von Protonen einer Energie zwischen 1 MVe und etwa 80 MVe. Die maximale Korndichte, die bei den früheren Plattensorten nur die stark ionisierenden α-Strahlenbahnen zeigten, wird hier auch von relativ langsamen Protonen einer Energie etwa 4···5 MVe fast erreicht.

Damit kommen wir zu Punkt 2 der Abhängigkeit der Korndichte, d. h. der Kornzahl je Längeneinheit einer Bahnspur von der Ionisierungsfähigkeit des erzeugenden Teilchens. Die Korndichte wächst mit der Ionisierungsfähigkeit des Teilchens auf dem betrachteten Wegstück. Wie in Abb. 3 angedeutet ist, geben die härteren Teilchen die schütteren Bahnspuren, und innerhalb ein und derselben Bahnspur nimmt die Korndichte gegen die Stelle hin zu, an der sich das Teilchen in der Schicht totgelaufen hat. Hat man nun eine Bahnspur wie H_1 (Abb. 3), die nur einen Ausschnitt aus der ganzen Reichweite liefert, so kann man aus ihrer Korndichte auf die ganze Reichweite schließen, d. h. auf das Wegstück in der Emulsion, welches das Teilchen noch zurücklegen würde, wenn es sich in der Schicht totlaufen würde. Aus dieser ganzen Reichweite in der Emulsion läßt sich die Reichweite in Luft berechnen und daraus die Energie des Teilchens. Um nun den Zusammenhang zwischen Reichweite und Korndichte ermitteln zu können, braucht man einige lange (mehr als 4000 μ) Bahnspuren von Teilchen, die sich in der Schicht totgelaufen haben. Wenn man ihre Kornzahl je Längeneinheit aufträgt, erhält man Kurven in der Art von Abb. 4 in Analogie zur Braggschen Kurve. Die Längeneinheit beträgt hier 230 μ. Man sieht die statistischen Schwankungen in den Kornzahlen. Nun hat man von sämtlichen gefundenen längeren Bahnspuren, auch wenn sie nicht innerhalb der Schicht endigen, derartige Korndichtekurven aufzunehmen und in die Kurve Abb. 4 hineinzupassen bzw. sie anzustückeln. Abb. 5 zeigt drei Beispiele

[5]) M. Blau, Mitt. d. Ra-Inst. Nr. 259 Wiener Ber. **139**, (1930), 327.

[6]) M. Blau, N. Zila u. M. Blau u. H. Wambacher, Mitt. d. Ra-Inst. verschiedene Arbeiten. Wiener Ber. 1931 bis 1937.

[7]) In letzter Zeit wurde auch von der Agfa eine für diese Zwecke geeignete Emulsion entwickelt, die bereits in einer Arbeit von Schopper [Naturwissensch. **25** (1937), 557] verwendet wurde und von welcher mir Prof. J. Eggert kürzlich eine Probesendung freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat.

verschiedener solcher Korndichtekurven: die Korndichte von Kurve *a* entspricht dem Reichweitenende, an sie schließt sich *b* gut an, die beiden Kurven überdecken sich teilweise, während sich *c* nicht direkt an *b* anstückeln läßt, sondern ein Zwischenstück fehlt. Selbstverständlich läßt sich

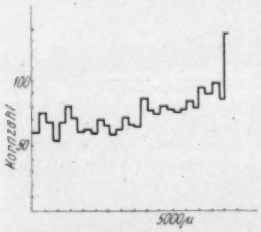


Abb. 4. Korndichte-Reichweite-Kurve einer in der Schicht endigenden Bahnspur

eine solche Kurve nur dann zusammenstückeln, wenn die einzelnen Kurven an Stelle der gleichen Ordinate den gleichen Neigungswinkel haben. Die physikalische Bedeutung dieser Tatsache ist folgende: wenn die Korndichtekurven aller gefundenen langen Bahnspuren an Stelle gleicher Ordinate die gleiche Neigung haben und außerdem die Endstücke der in der Schicht endigenden Bahnspuren die gleiche und zwar die maximale Korndichte besitzen, so muß man schließen, daß man es stets

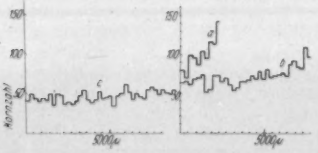


Abb. 5. Beispiele verschiedener Korndichte-Reichweite-Kurven

mit derselben Teilchenart zu tun hat. Selbstverständlich kann diese Übereinstimmung nur innerhalb der statistischen Schwankung stattfinden. Obwohl nun die Streuung in den Werten der Korndichte in diesem Fall sehr groß ist, bin ich doch zur Ansicht gekommen, daß wenigstens etwa 95 v. H., vielleicht sogar alle Bahnspuren von der gleichen Strahlung herrühren dürften; denn die große Streuung war auf jeden Fall zu erwarten, da die Korndichte teilweise aus sehr kurzen Bahnspuren mit kleiner Kornzahl berechnet werden mußte, wobei die statistische Schwankung selbstverständlich groß ist. Auch für die mäßigen und seltenen Abweichungen bezüglich des Neigungswinkels der Kurve, auch bei gleicher Teilchenart, gibt die folgende Fehlerquelle eine Erklärung: es wurde an der Oberfläche der Schicht gegen Luft einerseits und knapp oberhalb der Glasplatte andererseits innerhalb einer dünnen Zone eine Anhäufung von Schwärzungskörnern beobachtet (auf deren mutmaßliche Ursachen hier nicht näher eingegangen werden kann). Diese kann beim Auszählen der Schwärzungskörner einer Bahnspur

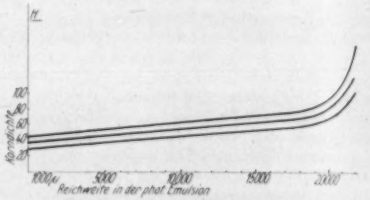


Abb. 6. Eichkurve für den Zusammenhang zwischen Korndichte und Reichweite längs Bahnspur (links Korndichte am Anfang von 20000 μ langen Bahnspuren, rechts Korndichte von kurzen und von Enden langer Bahnspuren)

unter ungünstigen Umständen einen gewissen Anstieg der Korndichte vortäuschen. Unter den hundert ausgezählten langen Bahnspuren zeigt sich diese Auswirkung nur bei einigen durch einen mäßigen Anstieg in der letzten Längeneinheit der betreffenden Korndichtekurve. Bei einer einzigen der hundert Bahnspuren zeigt sich eine etwas größere Abweichung im Neigungswinkel, als ihrer Korndichte nach zu erwarten wäre. Für diese, sowie für die Bahnspuren, welche am Ende der Korndichtekurve eine größere Abweichung in der Kornzahl zeigen, kann man die Möglichkeit einer anderen erzeugenden Teilchenart nicht ausschließen; doch ist man nach dem eben ausgeführten nicht berechtigt, eine solche anzunehmen. Die endgültige Zusammenstellung der einzelnen Korndichtekurven ergibt Abb. 6. Wegen der statistischen Schwankungen ergibt sich keine Linie, sondern ein Band. Es können daher nur im Mittel über eine größere Zahl von Bahnspuren nähere Aussagen über die Teilchenenergien gemacht werden. Leider sind die Platten nicht vollständig gleichmäßig[8]), so daß zunächst für jede Platte eine eigene Eichkurve aufgenommen werden mußte. Doch zeigte es sich, daß eine Anzahl von Kurven zusammenfiel. Um die Resultate nicht zu verfälschen, wurden die folgenden Ergebnisse von zwei Teilstatistiken getrennt betrachtet, wovon die eine von den besten, kornreichsten Platten stammt, die zweite aber einer Reihe von Platten angehört, auf welchen ein Teil der Bahnspuren der härtesten Teilchen wegen zu geringer Korndichte nicht mehr beobachtet

[8]) Die Gleichmäßigkeit der Emulsion ist eine für alle anderen Zwecke sicher ausreichende, doch sind bei den vorliegenden Untersuchungen auch äußerst geringe Abweichungen bereits bemerkbar.

werden konnte. Abb. 7 zeigt die zusammengestückelten Einzelkurven. Daß es sich um Protonen handelt, folgt aus dem Vergleich mit den Bahnspuren von Protonen bis zu 10 MVe, die durch Be-Neutronen aus Paraffin ausgelöst wurden. Der Umrechnungsfaktor von der Reichweite in der

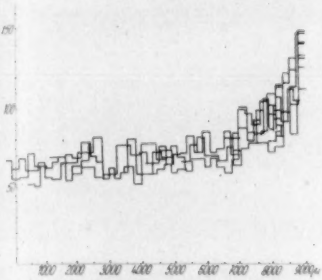


Abb. 7. Zusammensetzung einer Eichkurve aus Einzelkurven wie Abb. 4 und 5

Emulsion auf Luft wurde für kleinere Reichweiten mit Hilfe von α-Strahlen von ThC″ ermittelt und stimmt auch noch für Protonen einer Energie von etwa 10 MVe in einem für die vorliegenden Zwecke genügenden Betrage. Es ist dabei zu bedenken, daß die Abhängigkeit des Bremsvermögens von der Härte der eindringenden Korpuskularstrahlen für schwere Elemente eine andere ist als für leichte. Der Gehalt der Schicht an Ag und Br wird also bei großer Protonenenergie eine Änderung des Umrechnungsfaktors bewirken. Da man diesen Zusammenhang für große Protonenenergien von etwa 60 MVe nicht kennt, wurde versucht, ihn aus den Angaben von Marsden für kleinere Energien zu extrapolieren. Danach würde der daraus folgende Fehler in der Reichweitenbestimmung für Protonen von 50 MVe einige v. H. betragen. Eine diesbezügliche Korrektur wurde im folgenden nicht angebracht. Die Umrechnung von der Reichweite auf die Energie erfolgte nach den Angaben von Bethe[9]).

3. Überblick über das bisher gesammelte Beobachtungsmaterial

Wir kommen nun nach der Erläuterung der Methode der Energiebestimmung zu den eigentlichen Resultaten. Es wurden bisher im ganzen 154 Zerstrümmerungssterne in der photographischen Emulsion gefunden[10]). Neun davon stammen von Platten, die in Wien (in 200 m Seehöhe) exponiert wurden, die übrigen von Expositionen auf dem Hafelekar (2300 m) und auf dem Jungfraujoch (3400 m Seehöhe). Über die Ausbeute an Zertrümmerungssternen, sowie an einzeln auftretenden Bahnspuren in verschiedenen Höhen ist eine Untersuchung von Herrn Widhalm in Gang. Die Sterne wurden mit allen charakteristischen Bestimmungstücken in eine Zahlentafel eingetragen, aus der Abb. 8 einige Beispiele zeigt. Spalte 1 gibt eine Skizze des Sterns, erstens in der Draufsicht (um mit ihrer Hilfe das Wiederaufsuchen des Sternes unter dem Mikroskop zu erleichtern) und zweitens eine Ansicht im Querschnitt durch die Schicht. Diese zeigt sofort die Lage des Zentrums, die wichtig ist für die Frage, ob ein Teil der Bahnspuren aus geometrischen Gründen fehlen dürfte und zeigt auch die in der Schicht endigenden Bahnspuren, die direkt durch ihre Länge, ohne Benützung der Korndichte-Reichweite-Beziehung die Reichweite und Energie des Teilchens liefert. Unter den 154 Sternen fanden sich nur drei, deren Zentrum im Glas gelegen war, wie bei dem dritten Stern in Abb. 8.

Spalte 2 gibt die Länge der Horizontalprojektion der Bahnspur, also die im Mikroskop direkt gemessene Größe in μ wieder, Spalte 3 den Tiefgang der Bahnspur, ebenfalls in μ. Dieser Wert ist vorläufig noch sehr ungenau, da es eigentlich keine Methode zur genauen Bestimmung eines derartigen Tiefganges gab. Es wird aber augenblicklich in Wien an einer solchen gearbeitet, die eine größere Genauigkeit verspricht. Spalte 4 enthält die aus 2 und 3 ausgerechnete tatsächliche Länge der Bahnspur in der Schicht. Die längste beobachtete Bahnspur war etwa 10700 μ lang, entsprechend einer Reichweite in Luft von etwa 15 m. Spalte 5 gibt die Kornzahl der ganzen Bahnspur; aus ihr und der Länge (Spalte 4) wird die Korndichte berechnet, d. h. die Kornzahl je Längeneinheit (hier je 230 μ). Spalte 7 enthält die aus der Kornzahl je Längeneinheit und der Kurve Abb. 6 bestimmte Gesamtreichweite des Teilchens a) in der Emulsion in μ, b) in Luft in cm. In der nächsten Spalte ist die Energie des Teilchens in MVe eingetragen, und die letzte Spalte bezieht sich auf die Platte und die Plattenstelle des betreffenden Sternes.

Abb. 9 zeigt die Zahl der Sterne (Ordinate), die eine gewisse Teilchenzahl (Abszisse) aufweisen. Die Zahl der Zweiersterne ist nicht mit den übrigen Zahlen vergleichbar, da die Zweiersterne nicht regelmäßig mitregistriert wurden; sie können nämlich unter Umständen von geknickten Einzelbahnen nicht unterschieden werden. Doch soll künftig versucht werden, auch ihre Anzahl ungefähr zu bestimmen. Daß die Zahl der Dreiersterne nicht wesentlich größer als die Zahl der Viersterne ist, wie man nach dem sonstigen Gang der Kurve vermuten würde, ist wahrscheinlich daran gelegen,

[9]) H. Bethe, Handb. d. Phys. 2. Aufl. XXIV/1, Berlin (1933), 522.

[10]) 20 Sterne sind später zu veröffentlichenden Arbeiten von R. Merhaut u. E. Widhalm entnommen.

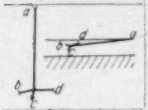
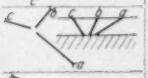
1	2	3	4	5	6	7		8	9
Skizze	Länge der Horizontalproj. µ	Tiefgang µ	Länge µ	Kornzahl	Kornzahl je 230 µ	Reichweite Emulsion µ	Reichweite Luft cm	Energie MVe	Plattenstelle
	a 265 b 90 c 145 d 123 e 21	etwa 35 etwa 30	270 95 153 131 35	147 60 42 38 16	125 144 63 67 105	270 95 5000 3500 500	38 13,4 700 494 70	5,3 2,9 29 23 7,4	H 6 I 11 II 14 III 9
	a 3970 b 29 c 27 d 46	24 8 12 8	3970 30 30 47	1033 28 22 25	60 215 175 122	7000 30 29 47	999 4,2 4,1 6,6	36 1,5 1,5 1,9	H 6 I 22 II 21 III 32,2
	a 230 b 110 c 93	70	235 127 115	118 73 46	115 132 94	235 127 1000	33 17,8 141	4,9 3,5 11	H 6 I 12,6 II 21 III 35,4
	a 735 b 39 c 42 d 50	12 58 12	735 42 64 52	342 28 181 25	101 153 65 110	735 42 4300 400	104 6 610 56	9,5 1,8 27 6,6	H 6 I 8,6 II 21 III 26,5

Abb. 8. Beispiele der mit allen Bestimmungsstärken registrierten Sterne

daß derartige Dreiersterne übersehen werden. Dazu könnte beitragen, daß das dritte Teilchen eine Energie unter der Beobachtungsgrenze, also unter 1 MVe haben könnte. Einige später zu besprechende Ergebnisse lassen diese Vermutung plausibel erscheinen.

Da die Teilchenzahl eines Sternes einen gewissen Anhaltspunkt für die Zuordnung der Zertrümmerung zu einem bestimmten Element ergibt, soll

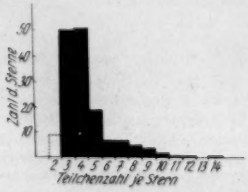


Abb. 9. Verteilung der Sterne nach ihrer Teilchenzahl

auch die Häufigkeitsverteilung der Sterne bestimmter Teilchenzahl mit denjenigen der verschiedenen Stoffe in der Emulsion verglichen werden. Die Verteilung der zertrümmerbaren Stoffe und des Wasserstoffes in der Emulsion ist nach der relativen Häufigkeit der Zahl ihrer Atome ungefähr folgende

Element	H	C	N	O	S	Br	Ag
Ungefähre relative Häufigkeit	15	9,6	2,8	3,5	0,1	1	1

Die neun Sterne mit mehr als 8 Teilchen rühren höchstwahrscheinlich alle von der Zertrümmerung von Br oder Ag her, da das nächsthäufige Element Schwefel schon um eine Größenordnung seltener ist. Außerdem sind sicherlich noch unter den Sternen mit weniger als 8 Teilchen mehrere von Br oder Ag herrührende Sterne darunter; es scheint also nach der obigen Zahlentafel, als ob die schweren Elemente eher zertrümmerbar wären als die leichten, doch muß diese Frage noch näher untersucht werden.

Abb. 10 zeigt die Energieverteilung der sämtlichen 650 Teilchen der gefundenen Sterne. Als Abszissen sind die Energiewerte in Intervallen von 1 MVe aufgetragen, als Ordinaten die Zahl der zum betreffenden Energieintervall gehörenden Teilchen. Der erste Wert gibt die Zahl der berechneten Teilchen einer Energie < 1 MVe; in diesem Bereich, der teilweise bereits unter der Beobachtungsgrenze liegt, wird bestimmt nur ein Bruchteil der tatsächlich vorhandenen Teilchen beobachtet. Innerhalb der Beobachtungsgrenzen steigt die Zahl der Teilchen mit abnehmender Energie stark an.

In Abb. 11 sind als Abszissen die Summen der beobachteten Protonenenergien je Stern, als Ordinaten die Zahl der Zertrümmerungen, bei welchen die betreffende Energiemenge (durch Protonen!) ausgesandt wird, aufgetragen und zwar von sämtlichen 154 Sternen; eine (hier nicht wiedergegebene) Teilstatistik, in welcher diejenigen Sterne, deren Zentren nahe an der Grenzfläche der Schicht lagen (bei denen also sicher einige Bahnspuren aus

geometrischen Gründen fehlen), weggelassen waren, gab im Prinzip dieselbe Verteilung. Da außer den Protonen auch Neutronen ausgesandt werden, die hier nicht miterscheinen, muß man die angegebenen Energiewerte ungefähr verdoppeln, um zu der ganzen,

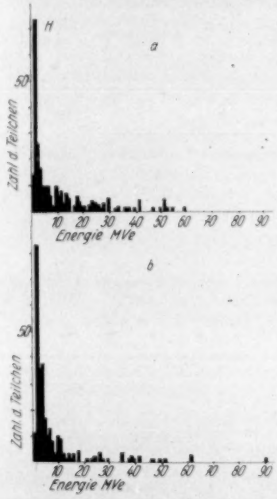


Abb. 10. Energieverteilung der ausgesandten Teilchen

mit schweren Teilchen ausgesandten Energiemenge zu kommen. Dabei ist wieder zu berücksichtigen, daß aus geometrischen Gründen die kornärmeren Bahnspuren sehr harter Teilchen öfter der Beobachtung entgehen als die korndichteren. Jedenfalls kommen Gesamtenergien bis gegen 300 MVe vor.

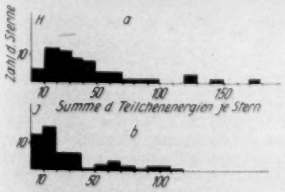


Abb. 11. Verteilung der Sterne nach ihrer ausgesandten Gesamtenergie

Die Kurvenschar in Abb. 12 und 13 schließlich bedeutet folgendes: die Ordinaten geben die Teilchenzahl, die Abszissen die Energie wie in Abb. 10; dabei stammen die Teilchen in der obersten Kurve nur von Sternen, bei welchen die Summen der ausgesandten Protonenenergien je Stern (vgl. Abb. 9) kleiner als 15 MVe ist, in der nächsten Kurve zwischen 15 und 30 MVe, dann zwischen 30 und 60 MVe usw. gelegen ist. Es zeigt sich also, daß sich die Energieverteilung der ausgesandten Teilchen mit höherer ausgesandter Gesamtenergie (höherer

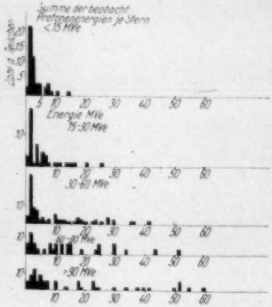


Abb. 12. Energieverteilung der von Sternen gleicher Gesamtenergie ausgesandten Teilchen

Kerntemperatur) gegen größere Energien hin verschiebt, wie bei einem Verdampfungsvorgang zu erwarten ist. Die gleiche Verschiebung ergibt sich natürlich, wenn man die Energieverteilung von Sternen gleicher Teilchenzahl, also von Dreier-, Viersternen usw. betrachtet.

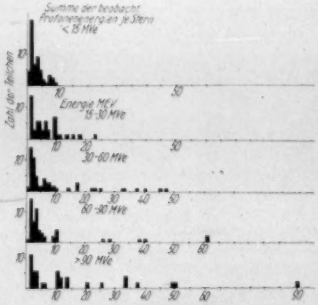


Abb. 13. Energieverteilung der von Sternen gleicher Gesamtenergie ausgesandten Teilchen

Abb. 14 schließlich zeigt die Mikroaufnahme eines Sternes mit 14 Bahnspuren, von welchen auf dem Bild nur einige deutlich zu sehen sind, da die anderen einen starken, aus der Bildebene hinausführenden Tiefgang aufweisen. Der Stern rührt von einer Zertrümmerung eines Br- oder Ag-Atoms her.

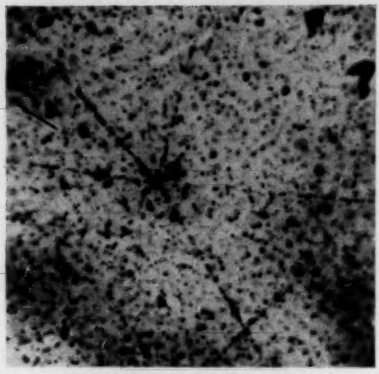


Abb. 14. Zertrümmerungsstern in der photographischen Schicht (14 Teilchen)

Zusammenfassung

In der Emulsion von photographischen Platten werden, namentlich bei längerer Exposition in größerer Seehöhe, Atomkerne durch Höhenstrahlung zertrümmert. Die ausgesandten Kernteilchen erzeugen in der photographischen Schicht Bahnspuren, d. h. Reihen von geschwärzten AgBr-Körnern, deren Dichte von der Ionisierungsfähigkeit des erzeugenden Teilchens abhängt. Es wird mit Hilfe von beobachteten längeren Bahnspuren (bis zu 10700 μ in der Schicht ≈ 15 m Luft) eine empirische Kurve für den Zusammenhang zwischen Korndichte und Reichweite der Teilchen zusammengestellt. Der Gang der Korndichte innerhalb der einzelnen Bahnspuren läßt das Vorhandensein einer einzigen Teilchenart als das Wahrscheinlichste erscheinen. Der Vergleich mit Bahnspuren von Protonen bis zu 10 MVe (durch Be-Neutronen aus Paraffin ausgelöst) zeigt, daß es sich hier ebenfalls um Protonen handelt. Die Reichweite jedes Teilchens wird aus der Korndichte seiner Bahnspur mit Hilfe der erwähnten Kurve ermittelt und daraus seine Energie bestimmt. Die bisherigen Resultate ergeben:

Es werden in der Schicht folgende Atome nach ihrer Häufigkeit angeordnet, zertrümmert: C, O, N, Br, Ag, S. Es fanden sich 154 Sterne mit je 3 bis 14 Bahnspuren (Zweiersterne wurden nicht mitregistriert), davon neun mit mehr als 8 Bahnspuren, die sicher von den schwereren Elementen herrühren. Außerdem treten zahlreiche Bahnspuren einzeln auf. Die Energieverteilung von allen gefundenen 650 Zertrümmerungsteilchen zeigt ein stetiges Anwachsen der Teilchenzahl gegen die untere Beobachtungsgrenze von ≈ 1 MVe. Die Summe der Protonenenergien je Stern reicht bis zu etwa 150 MVe. Es zeigt sich eine deutliche Verschiebung in der Energieverteilung der ausgesandten Teilchen mit steigender Kerntemperatur, entsprechend der Vorstellung eines Verdampfungsvorganges.

(Eingegangen am 14. November 1938)

Aussprache

E. G. Steinke, Freiburg i. Br.: Die Auffindung der Mehrfachzertrümmerung dürfte zeigen, daß zwischen „Stößen" und „Schauern" Unterschiede bestehen, wie schon immer von einigen Forschern behauptet. Schauer brauchen nur aus Elektronenpaaren zu bestehen („Kernanregung"), während die energiereicheren „Stöße" auch schwerere Teilchen enthalten dürften und Kernzertrümmerungen darstellen.

Über die Winkelverteilung der Kerntrümmer der Umwandlungen $D + D = {}^3H + p$ und ${}^{11}B + p = {}^8Be + \alpha$

Von H. Neuert, Köln

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Köln)

Mit 4 Abbildungen im Text

Inhalt: Einleitung. — Meßergebnisse. — Zusammenfassung.

Einleitung

Versuche von Kempton, Browne und Maasdorp[1]) und von mir[2]) hatten gezeigt, daß die Häufigkeit der Kerntrümmer der Umwandlung D + D bei Primärspannungen von etwa 100 kV eine starke Abhängigkeit von der Emissionsrichtung aufweist. Es ergab sich, daß erheblich mehr Teilchen in und entgegengesetzt zur Kanalstrahlrichtung emittiert werden als senkrecht dazu. An Hand von Nebelkammeraufnahmen konnte ich nachweisen[2]), daß auch die Ausbeute an α-Teilchen der Umwandlung ${}^{11}B + p = {}^8Be + \alpha$ bei einer Protonenenergie von 200 ekV im selben Sinne winkelabhängig ist. Während jedoch die früheren Messungen sich nur auf jeweils eine feste Primärspannung bezogen, wurde nun für einen Spannungsbereich bis 200 kV untersucht, ob die Art der Winkelverteilung von der Energie der stoßenden Teilchen abhängt.

Meßergebnisse

Da die früher verwendete Nebelkammermethode für solche Versuche ungeeignet ist, wurden die Trümmerteilchen mit 2 Proportionalzählern registriert, die folgendermaßen angeordnet waren: Der

[1]) A. E. Kempton, B. C. Browne u. R. Maasdorp, Proc. Roy. Soc. London A **157** (1936), 386.

[2]) H. Neuert, Phys. ZS. **38** (1937), 122; **38** (1937), 618.

eine Zähler zählte in unveränderlicher Stellung Teilchen, die senkrecht zur Kanalstrahlrichtung emittiert wurden; der andere Zähler war schwenkbar in einer Ebene durch den Kanalstrahl. Indem ich jeweils das Verhältnis der gezählten Teilchen bildete, wurden Intensitätsschwankungen eliminiert.

Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur wird demnächst an anderer Stelle erscheinen.

1. Bei den Untersuchungen an den Protonen des Prozesses $D + D = {}^3H + p$ wurden zur Umwandlung die in eine Al-Folie von 10 μ Dicke hineingeschossenen Deuteronen verwendet. Die

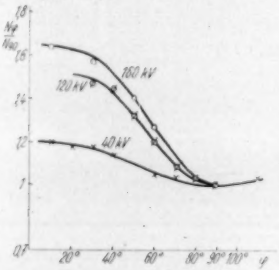


Abb. 1. $D + D = {}^3H + p$
Winkelverteilung der Protonen

Meßergebnisse beziehen sich also auf eine „dicke" Schicht. In der Abb. 1 ist die Ausbeute an Protonen, die unter einem Winkel φ zur Kanalstrahlrichtung wegfliegen, relativ zur Ausbeute bei 90° als Funktion des Winkels φ aufgetragen[3]. Bei allen Abbildungen ist der Einfluß des Impulses der stoßenden Teilchen auf die Gestalt der Winkelverteilungskurve bereits berücksichtigt[4]. Wie schon früher festgestellt werden konnte, haben die Kurven die Form $1 + \alpha \cos^2 \varphi$. Wenn man das Verhältnis N_0/N_{90}, also den maximalen Betrag der Unsymmetrie als Funktion der Primärenergie aufträgt, erhält man die Kurve a in Abb. 2. Die bisher schon bekannten Werte[5] [6] [7] fügen sich zwanglos in den Kurvenverlauf ein. Das Häufigkeitsverhältnis steigt also von einem Werte 1 oder nahe bei 1 bei den niedrigsten Spannungen mit der Energie an.

Es interessiert aber mehr die Kurve für eine unendlich dünne Schicht. Diese kann man mit Hilfe der bekannten Kurve für die Ausbeute aus der gemessenen „integralen" Kurve ermitteln. Legt man z. B. die Ausbeutekurve von Oliphant, Harteck und Rutherford[8] zugrunde, so erhält man die Kurve b der Abb. 2. Hier ist auch ein

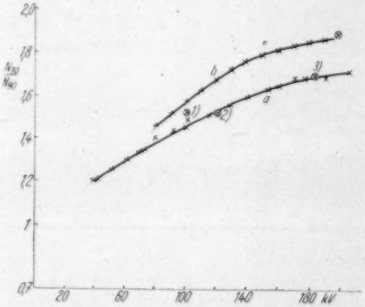


Abb. 2. $D + D = {}^3H + p$
Spannungsabhängigkeit der Winkelverteilung der Protonen (a = „Dicke Schicht"; b = „Dünne Schicht")

Meßpunkt, den kürzlich Ellet und Huntoon[9] an einer dünnen Schicht bei 200 kV gefunden haben, eingezeichnet.

Eine allgemeine Theorie der Winkelverteilung von Kerntrümmern wurde von Reinsberg[10] aufgestellt. Hiernach ist für die Art der Winkelverteilung maßgebend, mit welchem v. H.-Anteil die Gesamtheit aller stoßenden Teilchen einer bestimmten Drehimpulsquantenzahl zur Gesamtzahl der Umwandlungen beiträgt. In dem Maße, wie sich dieser jeweilige Anteil an der Ausbeute mit der Spannung ändert, wird sich auch die Winkelverteilung mit der Spannung ändern. Bei den hier verwendeten niedrigen Spannungen tragen zur Ausbeute im wesentlichen nur s- und p-Einfangungen bei. Speziell für den Fall $D + D = {}^3H + p$ kann man aus den Rechnungen Reinsbergs ermitteln, wie sich die Ausbeute unter 90° bzw.

[3]) Vgl. auch H. Neuert, Naturwissensch. **26** (1938), 429.

[4]) An Stelle der früher [vgl. Phys. ZS. **38** (1937), 618] angegebenen Formeln für die Umrechnung der Winkelverteilungskurven von einem ruhenden Koordinatensystem in ein solches, das sich mit dem Schwerpunkt der beiden wegfliegenden Teilchen bewegt, kann man übersichtlicher schreiben:

$$\left(\frac{dN}{d\varphi}\right)_{\varphi=\varphi_1} = \left(\frac{dN}{d\varphi}\right)'_{\varphi'=\varphi_1 - \Delta\varphi_1} \cdot (1 - c\cos\varphi_1)$$

mit

$$c = \frac{m_0 v_0}{(\Sigma M) v_1} \qquad \text{und} \qquad \Delta\varphi = c \sin\varphi \,.$$

Dabei ist $(dN/d\varphi)$ die gesuchte Zahl der Teilchen im Winkelelement $d\varphi$ im mitbewegten System und $(dN/d\varphi)'$ die gemessene Anzahl der Teilchen im ruhenden Koordinatensystem.

[5]) A. E. Kempton usw., a. a. O. [*1*] in Abb. 2.

[6]) H. Neuert, a. a. O. [*2*] in Abb. 2.

[7]) R. O. Haxby, J. S. Allen u. J. H. Williams, Phys. Rev. **53** (1938), 921. [*3*] in Abb. 2.

[8]) M. L. Oliphant, P. Harteck u. Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. London A **144** (1934), 698.

[9]) A. Ellet u. R. D. Huntoon, Phys. Rev. **54** (1938), 87.

[10]) C. Reinsberg, ZS. f. Phys. **108** (1938), 189.

unter 0° aus den Anteilen der s- und p-Einfangung zusammensetzt. Und man kann umgekehrt mit Hilfe der gemessenen Ausbeutekurven bei 90° und bei 0° die Anteile für die beiden Arten von Einfangung voneinander trennen und ihre Abhängigkeit von der Spannung getrennt verfolgen. Dabei ergaben sich die Kurven der Abb. 3. Man

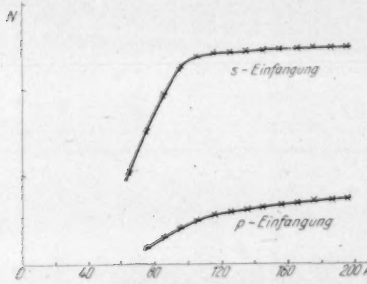


Abb. 3. $D + D = {}^3H + p$.
Spannungsabhängigkeit der Ausbeute durch s- und p-Einfangung. („Dünne Schicht")

sieht, daß die Abhängigkeit der Umwandlungswahrscheinlichkeit von der Spannung bei den beiden Arten von Einfangung sehr verschieden ist.

2. Wie ich schon früher gezeigt habe, besitzen auch die bei dem Prozeß $^{11}B + p = {}^8Be + \alpha$

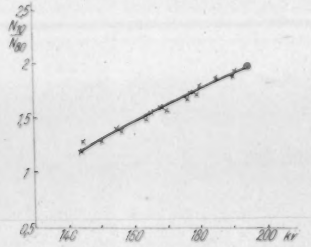


Abb. 4. $^{11}B + p = {}^8Be + \alpha$
Spannungsabhängigkeit der Winkelverteilung der α-Teilchen („Dicke Schicht")

emittierten α-Teilchen eine unsymmetrische Winkelverteilung von der Form $1 + b\cos^2\varphi$. Bei den jetzigen Versuchen wurde aus apparaturellen Gründen nur das Häufigkeitsverhältnis der unter 10° und der unter 80° wegfliegenden Teilchen an einer — im Verhältnis zur Eindringungstiefe der Protonen — dicken Schicht gemessen. Auch in diesem Falle wurde eine starke Abhängigkeit des Häufigkeitsverhältnisses von der Spannung gefunden (Abb. 4).

Weitere Untersuchungen der Winkelverteilung bei noch höheren Spannungen sind im Gange.

Zusammenfassung

Es wurde im Spannungsbereich bis 200 kV systematisch untersucht, ob die bei früheren Experimenten gefundene unsymmetrische Winkelverteilung der Kerntrümmer der Prozesse $D(D; p)^3H$ und $^{11}B(p; \alpha)^8Be$ von der Energie der stoßenden Teilchen abhängt. Für beide Prozesse wurde eine starke Abhängigkeit der Winkelverteilung von der Spannung beobachtet. So steigt das Häufigkeitsverhältnis der Ausbeute an einer dicken Schicht unter 10° und unter 90° N_{10}/N_{90} bei den Protonen der Umwandlung $D(D; p)^3H$ von einem Werte 1,2 bei 40 kV auf 1,7 bei 200 kV, das Häufigkeitsverhältnis N_{10}/N_{80} der α-Teilchen des Prozesses $^{11}B(p; \alpha)^8Be$ von 1,2 bei 140 kV auf 1,95 bei 200 kV an.

Nach einer Theorie von Reinsberg wurden für den Prozeß D + D die Anteile der Umwandlungswahrscheinlichkeit durch s- und p-Einfangung voneinander getrennt und ihre Abhängigkeit von der Spannung gesondert angegeben.

(Eingegangen am 25. September 1938)

Die Substandards in der Massenspektrographie

Von Josef Mattauch, Wien

(Mitteilung aus dem Vereinigten I. und II. Physikalischen Institut der Universität Wien)

Mit 4 Abbildungen im Text

Inhalt. Es wird eine Präzisionsbestimmung der Isotopengewichte von ^{12}C, ^2D und ^1H, die in der Massenspektrographie eine ähnliche Rolle spielen wie die Elemente Cl und Ag in der chemischen Atomgewichtsbestimmung, vorgenommen und mit den Messungen anderer Autoren verglichen. Ferner werden Neubestimmungen der Massen von ^{14}N, ^{20}Ne und ^{40}A angegeben.

Gegenwärtig werden Präzisionsbestimmungen von Isotopengewichten nur mehr nach der sogenannten Dublettmethode gemacht, d. h. man mißt in Masseneinheiten den Abstand zweier Linien, die bei derselben Massenzahl liegen; z. B. H_2 und D, oder D_2 und He, oder $^{14}N^{++}$ und ^7Li usw. Das ist aber nur mit Massenspektrographen von recht hohem Auflösungsvermögen möglich, über die man erst seit einigen Jahren verfügt. Aus den Dublettabständen werden dann die Massen berechnet. Da als Standard ^{16}O gilt, muß als erstes zu messendes Isotop eines genommen werden, das sich mit einer der Linien von Sauerstoff paaren läßt; z. B. $^{48}Ti^{3+}$, das neben ^{16}O liegt, oder ^{32}S, das gegen $^{16}O_2$ ausgemessen werden kann. Ein ^8Be, das mit $^{16}O^{++}$ verglichen werden könnte, gibt es leider massenspektrographisch noch nicht. Aber auch Ti oder S helfen nicht viel, da von ihnen aus nur schwer wieder weiter gemessen werden kann. Dagegen sind im Massenspektrographen besonders

leicht die Linien der Kohlenwasserstoffgruppen zu erhalten, also C, $CH, \cdots CH_4$, dann C_2, $C_2H, \cdots C_2H_6$ und C_3, $C_3H, \cdots C_3H_8$. Wenn man noch H durch D ersetzt, was leicht möglich ist, liefern diese Gruppen bei fast jeder Massenzahl eine bequeme Bezugslinie. Um andere Massen mit diesen vergleichen zu können, ist erst die genaue Kenntnis der Massen von ^{12}C, ^{1}H und ^{2}D notwendig, die in der Massenspektrographie demnach eine ähnliche Rolle spielen, wie in der Chemie die Substandards Ag und Cl für die Atomgewichtsbestimmung. Wie Aston[1]) zeigte, ist die Berechnung dieser drei Substandards durch die Messung der sogenannten drei Grunddubletts möglich; das sind ($^{12}CH_4$—^{16}O) bei der Masse 16, ($^{2}D_3$—$^{12}C^{++}$) bei der Masse 6 und ($^{1}H_2$—^{2}D) bei der Masse 2. Aston sowohl, wie Bainbridge und Jordan haben in der letzten Zeit diese Dubletts gemessen, leider mit einer kleinen, außerhalb der Fehler liegenden Diskrepanz, die sich besonders beim ^{12}C auswirkt und damit natürlich bei allen anderen Isotopen, die gegen Kohlenstoffwasserstofflinien ausgemessen wurden. Die Eichung der Massenskala, d. h. die Umrechnung der gemessenen Längen in Masseneinheiten muß bei Aston empirisch geschehen. Aston bedient sich hierzu des Massenabstandes der beiden Br-Isotopen, der jedoch selbst nicht nach der Dublettmethode, sondern nach der alten Methode der Doppelspektren erhalten wird. Die Skala der amerikanischen Forscher ist theoretisch recht nahe linear, der genaue Vorgang der Messung und Berechnung aber noch nicht publiziert. Ihre Resultate sind nur verstreut in diversen Sitzungsberichten der Phys. Rev., sowie in dem bekannten Bericht von Bethe und Livingston[2]) enthalten.

Unseren Massenspektrographen haben wir zusammen mit R. Herzog[3]) auf Grund der vorher von Herzog[4]) ausgearbeiteten Theorie der Ionenoptik der Ablenkfelder berechnet und gebaut. Die Massenskala ist besonders einfach, und wir konnten im Vorjahr bereits mit verhältnismäßig weitem Schlitz und daher geringerem Auflösungsvermögen den Bainbridgeschen Wert des 16-Dubletts bestätigen[5]). Bevor wir aber daran gehen konnten, neue Massen auszumessen, schien eine Neubestimmung aller drei Grunddubletts notwendig, womöglich mit größerer Genauigkeit als bisher. Dazu wurde der Spektrographenspalt auf das äußerste verengt und, um an Intensität zu gewinnen und stabile Verhältnisse zu haben, wurde eine Metallentladungsröhre verwendet.

Abb. 1 soll einen Begriff vom Aussehen der Linien geben. Da die doppelte Fokussierung von geschwindigkeits- und richtungsdivergenten Strahlen bei unserer Apparatur entlang der ganzen Platte gilt, sind auf einer Aufnahme in der Regel mehrere ausmeßbare Dubletts vorhanden. Z. B. hier das 14-Dublett ($^{12}CH_2$—^{14}N); eine Massenzahl höher, aber stark intensitätsungleich ($^{12}CH_3$—^{14}NH) (in die Abbildung nicht aufgenommen), das dieselbe

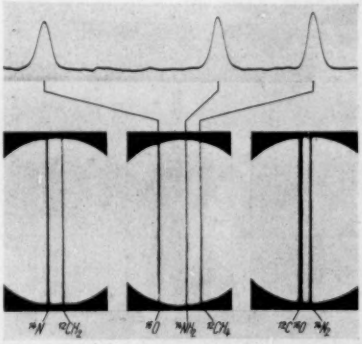


Abb. 1. Beispiele für Dubletts bei den Massenzahlen 14, 16 und 28, die ein und derselben Aufnahme entnommen sind. Die Massendifferenzen stehen z. T. miteinander in Beziehungen, die eine Überprüfung der Meßwerte gestatten. Bei wichtigen Dubletts wird auf Intensitätsgleichheit geachtet (vgl. Mikrophotometerkurve oben). Die Liniengestalt erweist sich jedoch als sehr symmetrisch

Massendifferenz geben sollte; dann das Triplett bei 16, das außer dem Grunddublett ($^{12}CH_4$—^{16}O) noch intensitätsgleich die Linie $^{14}NH_2$ enthält und das somit noch einen zweiten Dublettabstand, nämlich ($^{14}NH_2$—^{16}O) liefert. Dann folgt bei 17 (in der Abbildung nicht enthalten), wieder stark intensitätsungleich, das Dublett ($^{14}NH_3$—^{16}OH), das denselben Massenabstand wie das vorhergehende besitzen sollte. Die Summe der Meßwerte für ($^{12}CH_2$—^{14}N) und ($^{14}NH_2$—^{16}O) soll den Wert für ($^{12}CH_4$—^{16}O) ergeben, was eine Überprüfung dieses Grunddubletts erlaubt. Schließlich haben wir auf derselben Aufnahme, allerdings etwas überexponiert, bei der Massenzahl 28 das Dublett ($^{14}N_2$—$^{12}C^{16}O$), das wieder gleich der Differenz ($^{13}CH_4$—^{16}O) — 2 ($^{12}CH_2$—^{14}N) sein soll. Da wenigstens in der vorletzten Apparatur Astons die Gestalt der Linien recht unsymmetrisch war, stellte er für Meßdubletts die Forderung nach Intensitätsgleichheit auf, die auch wir, wie Sie aus der oben beigefügten Mikrophotometeraufnahme des 16-Dubletts ersehen

[1]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. A **163** (1937), 391.
[2]) M. S. Livingston u. H. A. Bethe, Rev. of Modern Physics **9** (1937), 368 ff.; vgl. dort auch das übrige Schrifttum.
[3]) J. Mattauch u. R. Herzog, ZS. f. Phys. **89** (1934) 786; J. Mattauch, Phys. Rev. **50** (1936), 617.
[4]) R. Herzog, ZS. f. Phys. **89** (1934), 447; **79** (1935), 596.
[5]) J. Mattauch u. R. Herzog, Naturwissensch. **25** (1937), 747.

können, zu erfüllen trachten. Allerdings sind unsere Linien schön symmetrisch, so daß diese Forderung nicht so wichtig ist, was auch die Resultate bestätigen. Sehr angenehm ist auch die große Lichtstärke unseres Apparates; z. B. mußten wir das 16-Dublett, für das Aston eine Expositionszeit von 1 min angibt, nur $^1/_2$ bis 1 s belichten; das 6-Dublett erhielten wir nach 1 bis 2 min Belichtung, während Aston 20 min Expositionszeit angibt.

Als sinnfälliges Beispiel für die Größe der erreichten Auflösung sollen die Abb. 2 und 3 dienen. Die erste ist eine Mikrophotographie der Linie bei

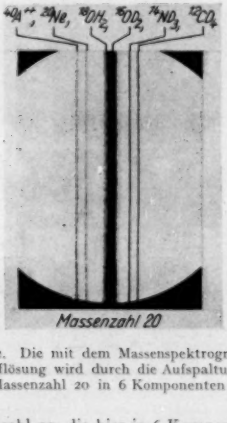


Abb. 2. Die mit dem Massenspektrographen erreichte Auflösung wird durch die Aufspaltung der Linie bei der Massenzahl 20 in 6 Komponenten illustriert

der Massenzahl 20, die hier in 6 Komponenten aufgespaltet erscheint. Die Aufnahme demonstriert im Detail die beim Einbau zweier α-Teilchen frei werdenden Kernbindungsenergien. Die Einfügung eines α-Teilchens erfolgt bei den leichteren stabilen Kernen so, daß unterhalb ^{16}O hintereinander zwei Neutron-Proton-Paare, oberhalb von ^{16}O zunächst zwei Neutronen und dann zwei Protonen eingebaut werden. Denken Sie sich von $^{12}CD_4$ ein Neutron-Proton-Paar in Form eines D-Kernes entfernt und in den ^{12}C-Kern eingebaut, so entsteht daraus $^{14}ND_2$. Das Energieäquivalent des Massenabstandes beider Linien, vermehrt um die Bindungsenergie des Deuterons, gibt uns die beim Einbau des ersten Neutron-Proton-Paares frei werdende Energie. Der Einbau des zweiten Deuterons, mit dem das α-Teilchen abgeschlossen ist, und wobei aus $^{14}ND_2$ $^{16}OD_2$ entsteht, liefert bedeutend mehr Energie. Denkt man sich nun die zwei Neutronen aus den Kernen der beiden D-Atome abgetrennt und in den ^{16}O-Kern eingebaut, so entsteht $^{18}OH_2$. Die freiwerdende Energie, die durch den Linienabstand, vermindert um die doppelte Bindungsenergie des Deuterons, gegeben ist, ist besonders gering, während der weitere Einbau von 2 Protonen, der ^{20}Ne entstehen läßt, wieder größer ist. Schließlich sehen Sie, wie sich die Packungsanteilkurve nach ^{20}Ne stark krümmt, denn der Abstand $^{20}Ne—^{40}A^{++}$ ist der halben Bindungsenergie eines weiteren ^{20}Ne-Kernes äquivalent und nur etwa so groß wie die Bindung des ersten Deuterons nach ^{12}C. Da wir kein eigenes Mikrophotometer besitzen, konnten wir bisher nur zwei dieser Multipletts photometrieren lassen; aber beide Aufnahmen weisen an den bezeichneten Stellen (vgl. Abb. 3) noch die Spuren weiterer Linien auf, nämlich der Wasserstoffverbindungen

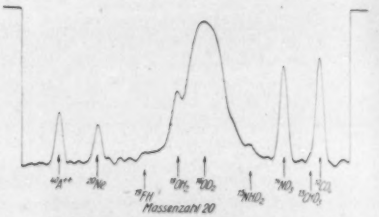


Abb. 3. Mikrophotometerkurve der Linie bei der Massenzahl 20. Der Massenunterschied von $^{12}CD_4$ und $^{40}A^{++}$ beträgt nicht ganz 0,4 v. H. Die Abstände der durch Pfeile bezeichneten Maxima geben von rechts nach links bei geeigneter Berücksichtigung der im Maßstab der Abbildung recht kleinen Bindungsenergie des Deuterons in allen Einzelheiten die beim Kerneinbau der Bestandteile zweier α-Teilchen frei werdenden Energiemengen an. Von ^{12}C ausgehend kann man die Entstehung von ^{13}C, ^{14}N, ^{15}N, ^{16}O, ^{18}O, ^{19}F und ^{20}Ne verfolgen und beobachtet z. B., daß beim ersten α-Teilchen der Einbau des zweiten Neutron-Proton-Paares mehr Energie frei werden läßt als der des ersten; dasselbe gilt beim Einbau des zweiten α-Teilchens für das Protonenpaar das dem Neutronenpaar folgt. Innerhalb der Paare äußert sich die Bildung der Zweierschalen dadurch, daß der Einbau des ersten Teilchens (Neutron oder Proton) stets weniger Energie frei werden läßt als der des zweiten. Schließlich gibt der Abstand $^{20}Ne—^{40}A^{++}$ noch die halbe Bindungsenergie von 5 weiteren, bereits zu einem ^{20}Ne-Kern zusammengefaßten α-Teilchen wieder

von ^{13}C, ^{15}N und ^{19}F. Sie sehen nun im einzelnen, daß beim ersten α-Teilchen der Einbau des Neutrons beide Male weniger Energie frei werden läßt als der darauf folgende des Protons, der die Zweierschale auffüllt. Ebenso liefert beim zweiten α-Teilchen das erste Proton weniger Energie als das zweite. Alle diese Einzelheiten gehen also bereits aus der Aufnahme einer einzigen Massenzahl hervor. Ich möchte noch hervorheben, daß der Massenunterschied von $^{12}CD_4$ und $^{40}A^{++}$ nicht ganz 0,4 v. H. ausmacht, was einen Begriff von der Dispersion gibt. Am interessantesten ist vielleicht der kleine Buckel am rechten Abhang der $^{16}OD_2$-Linie, der auf beiden Mikrophotometeraufnahmen auftritt. Wir haben dafür noch keine Erklärung, wenn es sich nicht um die D_2-Verbindung eines isomeren ^{16}O-Kernes handelt, der allerdings — und das

macht diese Erklärung schwierig — um $7 \cdot 10^6$ eV höher liegen müßte als der Grundzustand.

Bei der Umrechnung der in Längeneinheiten gemessenen Dublettabstände in Masseneinheiten sind wir insofern besser daran als z. B. Aston, weil wir keine auf anderem Wege ermittelten Massendifferenzen kennen müssen, um unsere Massenskala zu eichen. Das Gesetz, das bei unserem Apparat ohne Vernachlässigung gilt ($M = k\varrho^2$), besagt, daß die Masse M proportional ist dem Quadrat des Linienabstandes ϱ der Linie vom Strahleneintrittspunkt in das Magnetfeld. Durch diesen Punkt geht die Verlängerung der Platte; da er selbst aber auf der Platte nicht aufscheint, muß sein Abstand ϱ_0 von einem mitphotographiertem Bezugspunkt bekannt sein, und es wird $\varrho = \varrho_0 - x$, wenn x die Distanz der Linie vom Bezugspunkt bezeichnet. Der Abstand ϱ_0 kann an der Apparatur selbst leicht ausgemessen werden und wird zunächst einmal benutzt. Was uns interessiert, ist aber die Massendifferenz eines Dubletts. Durch logarithmische Differentiation erhalten wir $\dfrac{\Delta M}{M} = \dfrac{2\,\Delta\varrho}{\varrho}$.

Für ein bestimmtes Dublett, für das $\Delta M/M$ konstant ist, ändern sich die Linienabstände $\Delta\varrho$ entlang der Platte recht beträchtlich, und zwar muß $\Delta\varrho$ proportional ϱ sein. Wie genau sogar dieses differentielle Gesetz erfüllt ist, zeigt Abb. 4. In der Tat liegen die $\Delta\varrho$-Werte, die zu einem Dublett gehören, mit großer Genauigkeit auf Geraden, die durch den Ursprung gehen. Es wurden daher mit dem an der Apparatur ausgemessenen ϱ_0-Wert die Massen von ^1H, ^2D und ^{12}C aus den Messungen der drei Grunddubletts bestimmt. Sie weichen tatsächlich nur in der letzten Stelle von den endgültigen Werten ab. Jedoch zeigen die Dublettabstände einen ganz kleinen Gang mit ϱ. Man kann auch kaum verlangen, daß in einer Apparatur die theoretischen Bedingungen auf 1 : 100000 genau eingehalten werden können. Infolgedessen wurde mit diesen Massen als Näherungswerten ein Näherungsverfahren ausgearbeitet, in dem die Konstante k als Funktion von ϱ angesetzt wurde. Die Resultate dieser Messungen und Rechnungen, die zusammen mit Herrn Bönisch durchgeführt wurden und über die a. a. O. eingehend berichtet werden soll, sind in den Zahlentafeln I und II enthalten. In Zahlentafel I steht in der mit n bezeichneten Spalte die Anzahl der jeweils gemessenen Dubletts; als Fehler sind die wahrscheinlichen Fehler angegeben. Die Zahlentafel gibt einen Vergleich unserer Dublettabstände mit denen von Bainbridge und Jordan

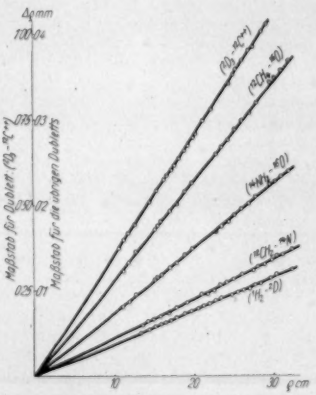


Abb. 4. Der Dublettabstand $\Delta\varrho$ ist proportional dem Abstand ϱ der Dublettmitte vom Strahleneintrittspunkt in das Magnetfeld

und von Aston. Zunächst sieht man, daß das intensitätsgleiche Dublett bei 14 mit dem bei 15 sehr gut übereinstimmt, obgleich hier die Intensität der beiden Linien stark verschieden ist. Unsere

Zahlentafel I

Dublett	Intensität der beiden Linien	n	$\Delta M \cdot 10^4$	$\Delta M \cdot 10^4$ nach Bainbridge u. Jordan	$\Delta M \cdot 10^4$ nach Aston
$^{12}CH_2$—^{14}N	gleich	21	125,81 ± 0,23	127,4 ± 1,1	124,5 ± 0,7
$^{12}CH_3$—^{14}NH	stark verschieden	23	125,63 ± 0,27		
$^{14}NH_2$—^{16}O	gleich	21	237,80 ± 0,32	236,9 ± 1,5	
$^{14}NH_3$—^{16}OH	stark verschieden	20	236,61 ± 0,39		
$(^{12}CH_2$—$^{14}N) + (^{14}NH_2$—$^{16}O)$			363,61 ± 0,40	364,3 ± 1,9	
$^{12}CH_4$—^{16}O	gleich	21	364,06 ± 0,40	364,9 ± 0,8	360,1 ± 1,6
$(^{12}CH_4$—$^{16}O) - 2\,(^{12}CH_2$—$^{14}N)$			112,45 ± 0,61	110,1 ± 2,3	111,1 ± 2,1
$^{14}N_2$—$^{12}C^{16}O$	gleich	13	112,22 ± 0,40	111,7 ± 2,0	
$^1H_2$—^2D	nahezu gleich	24	15,39 ± 0,021	15,3 ± 0,4	15,2 ± 0,4
$^2D_2$—$^{12}C^{++}$	gleich	25	422,39 ± 0,21	421,9 ± 0,5	423,6 ± 1,8
$^{12}CD_4$—^{20}Ne	schwach verschieden	9	638,16 ± 0,50	640,8 ± 1,5*)	638,0 ± 4,4*)
^{20}Ne—$^{40}A^{++}$	nahezu gleich	9	111,42 ± 0,38	113,0 ± 1,0	108,8 ± 3,0

*) Berechnet aus: $(^{16}OD_2 - ^{20}Ne) + (^{12}CH_4 - ^{16}O) - 2\cdot(^1H_2 - ^2D)$ mit den Werten dieser Dubletts von Bainbridge und Jordan bzw. Aston.

Massendifferenz dafür liegt zwischen den Werten von Bainbridge und Aston. Auch die nächsten beiden Dubletts, von denen wieder das erste gleiche und das zweite stark verschiedene Intensität der beiden Linien hat, stimmen untereinander fast noch innerhalb der recht kleinen Fehlergrenzen überein und ebenso mit dem Wert von Bainbridge. Die Summe $(^{12}CH_2—^{14}N) + (^{14}NH_2—^{16}O)$ soll mit dem einen Grunddublett, das Aston und Bainbridge verschieden gemessen haben, übereinstimmen. Auch das ist der Fall, und unser Wert bestätigt den der Amerikaner. Wenn wir von diesem Grunddublett den doppelten Wert des ersten Dubletts abziehen, erhalten wir, wie es sein soll, das Dublett bei 28. Diese Überprüfung scheint darauf hinzuweisen, daß der Bainbridgesche Wert für das 14-Dublett etwas zu hoch ist. Die beiden folgenden Grunddubletts stimmen mit den Werten von Bainbridge und Aston innerhalb der zum Teil recht großen Fehlergrenzen dieser Forscher überein. Dann haben wir noch an einigen der früher gezeigten Multipletts Dublettabstände, die ^{20}Ne und $^{40}A^{++}$ enthalten, ausgemessen, auch in Übereinstimmung mit Bainbridge und Aston. Der Fehler ist hier etwas größer, da uns nur je neun Einzelwerte zur Verfügung standen. Die Zahlentafel II enthält schließlich die daraus berechneten Massen im Vergleich mit denen von Bainbridge und Jordan und von Aston. Die Fehlergrenzen sind bei uns im Durchschnitt etwa $^1/_2$ bis $^1/_3$mal so groß wie bei den amerikanischen Forschern und betragen etwa $^1/_{10}$ der Astonschen.

Zahlentafel II

Symbol	Isotopengewicht M	nach Bainbridge u. Jordan	nach Aston
	$\cdot 10^{-4}$	$\cdot 10^{-4}$	$\cdot 10^{-4}$
^1H	1,008132 ± 0,038	1,008133 ± 0,17	1,008122 ± 0,4
^2D	2,0147 26 ± 0,074	2,0147 3 ± 0,2	2,0147 1 ± 0,7
^{13}C	12,003876 ± 0,32	12,00398 ± 0,9	12,00355 ± 1,5
^{14}N	14,007 56 ± 0,40	14,007 50 ± 0,8	14,0073 ± 4
^{20}Ne	19,9989 6 ± 0,66	19,99881 ± 1,1	19,9986 ± 6
^{40}A	39,97564 ± 1,53	39,97504 ± 2,6	39,9754 ± 14

Für uns war diese manchem vielleicht überflüssig erscheinende Neumessung der Grunddubletts wie schon eingangs erwähnt, deshalb wichtig, weil ihre Werte in alle neu zu bestimmenden Massen eingehen, und weil Aston in der letzten Zeit immer wieder durch neue Messungen seinen Wert für ^{12}C zu bestätigen suchte. Es scheint nun wohl sichergestellt zu sein, daß sein Wert hierfür etwas zu niedrig ist.

Zusammenfassung

Mit dem doppelfokusierenden Massenspektrographen lassen sich Präzisionsmessungen von Isotopengewichten nach der Dublettmethode mit größerer Genauigkeit durchführen, als dies bisher möglich war. Die erreichte Auflösung wird durch Abb. 2 und 3, die die Aufspaltung der Linie bei der Massenzahl 20 in 5 bzw. 8 Komponenten zeigt, illustriert. Die gemessenen Dubletts sind in Zahlentafel I zusammengefaßt, die auch einen Vergleich mit den Werten von Bainbridge und Jordan und von Aston gibt. Da die Doppelfokussierung entlang der ganzen Platte gilt, sind auf einer Aufnahme mehrere, manchmal weit entfernte Dubletts ausmeßbar, deren Massendifferenzen z. T. miteinander in Beziehungen stehen, die eine Überprüfung der Meßwerte gestatten. Zahlentafel II enthält die aus den Dublettabständen berechneten Isotopengewichte. Unser Wert für ^{12}C ist etwas kleiner, unsere Massen von ^{14}N, ^{20}Ne und ^{40}A etwas größer als die Werte von Bainbridge und Jordan. Die Unterschiede liegen jedoch mit Ausnahme von ^{40}A innerhalb der addierten Fehlergrenzen, so daß im wesentlichen die Skala der amerikanischen Forscher bestätigt erscheint. Der Astonsche Wert für ^{12}C ist sehr wahrscheinlich etwas zu niedrig.

(Eingegangen am 4. November 1938)

Aussprache

Georg Stetter, Wien: Herr Jentschke und ich haben kürzlich eine neue genaue Bestimmung der Neutronenmasse durchgeführt. Man braucht bei dieser Methode — Kernphotoeffekt an Deuterium — das Massendublett H_2—D und natürlich die Protonenmasse. Wir benützten für die Auswertung die Werte von Bainbridge. Ich kann erfreulicherweise feststellen, daß die Messungen Herrn Mattauchs (sein Massenspektrograph ist wohl heute der beste) innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Werte ergeben, so daß unsere Angabe $n = 1{,}008\,95 \pm 0{,}000\,03$ bestehen bleibt. Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß das Dublett (die Massendifferenz) genauer bestimmt ist, als es die Absolutwerte sind, so daß auch die von uns bestimmte Differenz des Neutrons gegen das Proton sicherer ist als der Absolutwert.

Über den Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die Polarisation der Lichtemission im magnetischen Feld

Von J. Stark und H. Verleger, Berlin-Charlottenburg

(Vorgetragen von H. Verleger)

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt)

Mit 1 Abbildung im Text

Nach den Darstellungen der Lehrbücher gilt beim Zeeman-Effekt allgemein der Satz, daß die Summe der Intensitäten der zu den magnetischen Kraft-

linien parallel schwingenden Komponenten immer gleich ist der Summe der Intensitäten der zu den magnetischen Kraftlinien senkrecht schwingenden Komponenten, wobei nicht die Lage der optischen Polarisationsebene, sondern die Lage der elektrischen Schwingungsrichtung im Lichtstrahl gemeint ist. Soweit Versuche zur Bestätigung dieses Satzes überhaupt vorliegen, sind sie mit Geißler-Röhren, Flammen oder Funken als Lichtquellen angestellt worden. Wir haben nun die Frage experimentell geprüft, ob dieser Satz auch dann noch Gültigkeit besitzt, wenn die Spektrallinien von Kanalstrahlen emittiert werden. Die Versuchsbedingungen sind folgende:

Beobachtet wird immer senkrecht zur Kanalstrahlenachse und senkrecht zur Achse des magnetischen Feldes. Wir unterscheiden zwei Fälle: Einmal den Fall, daß die Kanalstrahlachse und die Feldachse senkrecht zueinander stehen, und den Fall,

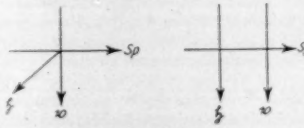


Abb. 1. Lage von Kanalstrahlenachse zur Feldachse ($\mathfrak{H}$ = Magnetfeld, $\mathfrak{x}$ = Kanalstrahlenachse, Sp = Beobachtungsrichtung)

daß diese beiden Achsen zusammenfallen. Durch Zwischenschalten eines Kalkspatrhomboeders zwischen leuchtenden Kanalstrahl und abbildende Linse wird die vom Kanalstrahl emittierte einfache Linie in einen parallel und einen senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien schwingenden Teil zerlegt. Wir bezeichnen mit J_p die Intensität der Komponente parallel zum Magnetfeld und entsprechend mit J_s die Intensität der Komponente senkrecht zum Magnetfeld. In beiden Fällen tritt unter diesen Bedingungen die bekannte Wirkung des magnetischen Feldes auf, nach der die Spektrallinien in bezug auf die Feldachse in parallel und senkrecht schwingende Komponenten zerlegt werden, im einfachsten Fall des Quereffektes in ein Zeeman-Triplett. Dieser Zeeman-Effekt ist selbstverständlich auch dann vorhanden, wenn die Dispersion des verwendeten Spektrographen nicht ausreicht, um die Komponenten aufzuspalten und damit die Frequenzänderungen sichtbar zu machen, wenn also das Triplett als einfache Linie erscheint.

Zunächst die Ergebnisse, die wir beim Stoß senkrecht zum Magnetfeld, also im Querfeld erhalten haben (p_{He} = 0,10 mm) (Zahlentafel 1).

Hierzu ist noch zu sagen, daß wir Wasserstoffkanalstrahlen in Helium geschossen haben, um die bewegte Intensität der Wasserstofflinien beobachten zu können. Der Heliumdruck im Stoßraum betrug 0,10 mm, geändert wurde die magnetische Feldstärke. Als erstes Ergebnis kann aus dieser Zahlentafel entnommen werden, daß der Satz von der Gleichheit der Intensitäten der elektrisch senkrecht und parallel schwingenden Komponenten unter diesen Versuchsbedingungen keine Gültigkeit hat.

Zahlentafel 1

J_p/J_s

	H_α	H_β	H_γ
Ohne Feld	0,84	0,92	0,98
5000 Gauss	0,81	0,85	0,87
10000 Gauss	0,75	0,79	0,81
20000 Gauss	0,75	0,79	0,84

Das Intensitätsverhältnis J_p/J_s der ersten drei Wasserstofflinien der Balmer-Serie nimmt mit zunehmender Feldstärke ab, was einer Verstärkung der senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien schwingenden Komponenten gleichkommt. In der Zahlentafel 2 sind die Ergebnisse für die Wasserstofflinie H_β bei konstantem Magnetfeld und verschiedenen Drucken im Stoßraum wiedergegeben.

Zahlentafel 2

Stoß senkrecht zum Magnetfeld

$\mathfrak{H}$ = 10000 Gauss

Linie	Druck in mm	J_p/J_s
H_β	0,15	0,75
H_β	0,10	0,79
H_β	0,07	0,79
H_β	0,04	0,82
H_β	0,01	0,88

Das Intensitätsverhältnis der bewegten Linien nimmt mit abnehmendem Druck zu; das Intensitätsverhältnis der durch die bewegten Kanalstrahlen angeregten ruhenden Linien wird durch ein überlagertes Magnetfeld nicht oder nur sehr wenig geändert.

Zahlentafel 3

$\mathfrak{H}$ = 10000 Gauss, p = 0,10 mm

Linie	J_p/J_s Stoß senkrecht zum Feld	J_p/J_s Stoß parallel zum Feld
H_α	0,75	1,23
H_β	0,79	1,26
H_γ	0,81	1,18
He 5876	0,70	1,29
He 5016	0,89	—
He 4922	0,88	—
He 4472	0,89	1,13
He 4026	—	1,22
He 3889	0,89	1,17
C 4067	—	1,38

Da so festgestellt ist, daß im magnetischen Querfeld durch den Kanalstrahlenstoß eine Verstärkung der zu den magnetischen Kraftlinien elektrisch senkrecht schwingenden Komponenten hervorgerufen

wird, ist es von Interesse, diesen Effekt des Kanalstrahlenstoßes auch in einem magnetischen Längsfeld zu untersuchen.

In der Zahlentafel 3 sind diese Werte für bewegte H_2- und He-Linien zusammen mit dem Intensitätsverhältnis beim Stoß senkrecht zum Magnetfeld zusammengestellt.

Im magnetischen Querfeld wird durch den Kanalstrahlenstoß die elektrisch senkrecht schwingende Intensität verstärkt, dagegen wird im magnetischen Längsfeld die elektrisch parallel schwingende Intensität bevorzugt.

Zusammenfassung

Diese beiden Ergebnisse kann man in dem Satz zusammenfassen: Durch den Kanalstrahlenstoß wird in einem magnetischen Feld immer die dem Kanalstrahl elektrisch parallel schwingende Komponente verstärkt.

(Eingegangen am 21. September 1938)

Aussprache

W. Hanle, Göttingen: Kann man die von Ihnen beobachtete Polarisationsänderung im Magnetfeld nicht einfach durch die Polarisation der Zeeman-Aufspaltung erklären, wie dies bei der magnetischen Beeinflussung der Fluoreszenz stets möglich ist?

H. Verleger, Berlin: Abgesehen davon, daß es sich hier um einen ganz anderen Effekt handelt, ist eine solche Deutung wegen der Druckabhängigkeit nicht möglich.

Zusammenhang zwischen Verstärkung und Schwächung von Serien durch das elektrische Feld

Von R. Ritschl und R. Siksna, Berlin-Charlottenburg

(Vorgetragen von R. Ritschl)

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt)

Inhalt. 1. Problemstellung. 2. Meßverfahren. 3. Ergebnisse. — Zusammenfassung.

1. Problemstellung

Der Einfluß des elektrischen Feldes auf die Linien eines Spektrums besteht einerseits in der Aufspaltung oder Veränderung der Frequenz, dem eigentlichen Stark-Effekt, andererseits in der Hervorbringung neuer, ohne Feld nicht beobachteter Linien (Kochsche Linien), die als Übergänge zwischen bekannten Zuständen gedeutet werden können. Von Bohr und Pauli wurde theoretisch ein quadratisches Anwachsen der Intensität solcher Linien mit der Feldstärke vermutet; Takamine und Werner fanden eine quadratische Feldabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses zwischen im Feld erzwungenen und vom Feld möglichst unbeeinflußten Linien, allerdings erstrecken sich die Messungen nur auf Feldstärken bis 25 kV/cm.

Wenn in einem Spektrum durch äußere Felder bei sonst ungeänderten Anregungsbedingungen neue Linien zur Emission gebracht werden, so kann man nach der Energiequelle dieser neu auftretenden Strahlung fragen. Auf Grund seiner Beobachtungen hat Stark frühzeitig den Standpunkt eingenommen, daß es sich bei den im Feld erzwungenen Übergängen nicht um zusätzliche, dem Feld entnommene Energie handelt, sondern daß das Feld nur eine steuernde Wirkung auf die Verteilung zwischen den von einem Energiezustand des Atoms aus denkbaren Übergängen handelt. Stellt man sich auf diesen Standpunkt, dann folgt nach Stark mit dem Auftreten der im Feld erzwungenen Übergänge eine Schwächung der ohne Feld vorhandenen Linien des gleichen Ausgangszustandes. Zu einer quantitativen Prüfung der aufgeworfenen Frage wäre es wünschenswert, alle von einem bestimmten angeregten Energiezustand eines Atoms aus möglichen Linien mit und ohne elektrisches Feld photometrisch zu messen und festzustellen, ob mit der im Felde neu auftretenden Emissionsintensität eine ebenso große Schwächung der ohne Feld vorhandenen Linien eintritt. Man müßte z. B. im Helium-Triplett-System die vom Zustand $3\,p$ ausgehenden Linien $1\,s - 3\,p$, $2\,s - 3\,p$, $3\,s - 3\,p$ photometrisch summieren und feststellen, ob diese Summe im elektrischen Feld um den Betrag der Intensität der Linie $2\,p - 3\,p$ geschwächt wird. Wegen der weit getrennten spektralen Lage und der großen Intensitätsunterschiede der angeführten Übergänge ließe sich dieser Vergleich nur unter großen Schwierigkeiten durchführen. Wir haben deshalb zwei Linienpaare des Ortho-Heliums mit gleichem oberen Zustand herausgegriffen, bei denen sich ein photometrischer Vergleich durchführen ließ, und zwar die Übergänge $2\,s - 4\,p$ und $2\,p - 4\,p$, sowie $2\,s - 5\,p$ und $2\,p - 5\,p$. Wir können so zwar den Vergleich der Energie nicht quantitativ verfolgen, erhalten aber doch einen für das Verhalten der erlaubten und verbotenen Übergänge charakteristischen Ausschnitt aus dem Gesamtvorgange.

2. Meßverfahren

Zur Kalibrierung der Plattenschwärzung durch einen Stufenkeil benutzten wir die von Krefft, Rössler und Rüttenauer konstruierte Hg-Normallampe mit bekanntem Intensitätsverhältnis der Linien. Die im Feld erzwungenen Heliumlinien wurden durch graphische Interpolation an diese Linien angeschlossen.

Zur Ausführung der Messungen untersuchten wir zunächst für die Hauptserienlinien 3787 Å ($2\,s - 4\,p$) und 2945 Å ($2\,s - 5\,p$) sowie die Parheliumlinie 3965 Å ($2S - 4P$) das Intensitätsverhältnis der Linien mit und ohne elektrisches

Feld der Stärke F in einem Kanalstrahl auf photographisch-photometrischem Wege.

3. Ergebnisse

Bezogen auf die feldfreie Linie $J = 1$ erhielten wir folgenden Intensitätsverlauf:

F kV/cm	$2s - 4p$	$2s - 5p$	$2S - 4P$
0	$J = 1{,}00$	1,00	1,00
75	1,00	0,79	0,92
115	0,82	0,52	0,75
150	0,63	0,35	0,45
185	0,50	0,26	0,40

Aus dieser Zahlentafel folgt zunächst, daß in der Tat die Hauptserienlinien des Heliums eine Schwächung durch das elektrische Feld erfahren, und zwar ist die Schwächung der erlaubten Linien für $2s - 5p$ größer als für $2s - 4p$ und für die Parheliumlinie $2S - 4P$ größer als für die entsprechende Ortho-Heliumlinie $2s - 4p$.

Die Intensität der bekanntlich vom Feld verstärkten Linien $2p - 4p$ und $2p - 5p$ bezogen wir auf die Intensität der erlaubten Heliumlinie 4713 Å ($2p - 4s$), die vom Felde wenig beeinflußt wird; ihre Schwächung bestimmten wir ebenso wie bei den Linien $2s - np$, sie sinkt bei 185 kV/cm auf 0,75 der feldfreien Intensität. Die beiden verstärkten Linien 4518 Å ($2p - 4p$) und 4046 Å ($2p - 5p$) zeigen bezogen auf $2p - 4s$ ohne Feld $= 1{,}00$ folgenden Intensitätsverlauf:

F kV/cm	$2p - 4p$	$2p - 5p$
0	$J = 0{,}00$	0,00
38	0,00	0,07
75	0,05	0,30
110	0,32	0,52
150	0,69	0,68
185	0,72	0,42

Nach anfänglich etwa quadratisch ansteigendem Intensitätsverlauf biegt die Zunahme bei $2p - 4p$ zur Horizontalen ab (bei 180 kV/cm), während $2p - 5p$ bei 150 kV/cm ein Maximum und danach wieder Abnahme der Intensität zeigt.

Diese Abnahme der Intensität bei steigender Feldstärke läßt sich analog der Schwächung der erlaubten Linien verstehen als bedingt durch neue im Feld erzwungene Übergänge, die vom oberen Zustand ausgehen.

Gemäß unseren Messungen ist also die schon früher beobachtete Verstärkung von Linien (Kochsche oder verbotene Linien) durch das elektrische Feld verbunden mit einer Schwächung von Linien, welche mit jenen den gleichen Ausgangszustand gemeinsam haben.

Zusammenfassung

Durch photographisch-photometrische Intensitätsmessungen im Spektrum eines Heliumkanalstrahls wird gezeigt: 1. Mit dem Auftreten von verbotenen Übergängen im elektrischen Feld tritt eine Schwächung der von gleichen oberen Zustand ausgehenden erlaubten Übergänge ein ($2s - 4p$ und $2s - 5p$). 2. Der Intensitätsverlauf der verbotenen Übergänge ($2s - 4p$ und $2p - 5p$) zeigt nach anfänglich etwa quadratischem Anwachsen Ausbildung bzw. Andeutung eines Intensitätsmaximums oberhalb 150 kV/cm.

(Eingegangen am 21. September 1938)

Aussprache

W. Hanle, Göttingen: Wie groß ist die maximale Intensität der verbotenen Übergänge verglichen mit der Intensität der vom gleichen Niveau ausgehenden erlaubten Übergänge?

Vortragender: Die Intensität der im Feld erzwungenen Übergänge kann das Vielfache derjenigen der vom gleichen Anfangszustand ausgehenden erlaubten, geschwächten Linien annehmen, wie man besonders an den von $6p$ ausgehenden Linien sieht.

Breite und Verschiebung von Spektrallinien in der Quecksilberhochdruckentladung

Von P. Schulz, Berlin

(Mitteilung der Studien-Gesellschaft für elektrische Beleuchtung)

Mit 2 Abbildungen im Text

Inhalt. Eigendruck- und Elektronenstoßverbreiterung. Statistische Verbreiterung. Verschiebungen.

Bei den Verbreiterungserscheinungen werden als Grenzfälle „statistische" Breite und „Stoßbreite" unterschieden[1]). Die statistische Breite beruht auf der dauernden Wechselwirkung des strahlenden Atoms mit seinen Nachbaratomen. Die Störungen sind infolge der thermischen Bewegung der Atome wegen der dabei auftretenden Dichteschwankungen zeitabhängig, und zwar ändern sie sich relativ langsam mit der Zeit. Die Stoßbreite beruht demgegenüber auf der kurzzeitigen, aber sehr intensiven Störung bei dem nahen Vorbeigang von einem Fremdatom und dem Strahlatom. Die hierdurch verursachten Verbreiterungen sind symmetrisch. Bei nicht zu großen Drucken überwiegt diese Verbreiterungsursache bei weitem. Die statistische Verbreiterung, die meistens eine unsymmetrische Breite hervorruft, ist erst bei höheren Drucken von Bedeutung und macht sich zunächst in den äußeren Teilen der Linien, den Linienflügeln, bemerkbar.

In einer früheren Arbeit[2]) wurde eine Reihe von Spektrallinien in der Quecksilberhochdruck-

[1]) Vgl. P. Schulz, Phys. ZS. **39** (1938), 412.
[2]) R. Rompe u. P. Schulz, ZS. f. Phys. **108** (1938), 654.

entladung bei einem Druck von 20 at untersucht, und ihre Breiten wurden auf die Termbreiten zurückgeführt. Die symmetrische Breite des $2\,^1P_1$-Terms wurde als Stoßbreite gedeutet. Als Wechselwirkungskräfte sind Resonanzwechselwirkung[3]) und Stöße zweiter Art[4]) wirksam. Maßgebend für diese „Eigendruckverbreiterung" sind die Anzahl N der (artgleichen) Atome im cm^3 und die f-Zahl (Oszillatorenstärke) des Überganges in den Grundzustand. Alle anderen Terme haben wegen der kleinen in Frage kommenden f-Zahlen eine im Vergleich zum $2\,^1P_1$-Term kleine Eigendruckverbreiterung. Z. B. wurden die Breiten des $2\,^1S_0$- bzw. $3\,^1S_0$-Terms als sehr klein gefunden.

Bei den 3 D-Termen macht sich die Verbreiterung durch Elektronenstoß[5]) bemerkbar. In diese Verbreiterung geht die Elektronendichte und die Konstante für den quadratischen Starkeffekt, die für den 3 D-Term schon merkliche Werte annimmt, ein. Bei den 4 D-Termen müßte diese Verbreiterung noch größer werden. Die Linien erscheinen aber nicht mehr im Spektrum, da Linien mit der Hauptquantenzahl $n > 4$ nicht mehr in unserer Entladung zu erhalten sind.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[6]) über die Abhängigkeit der Breiten von 5770 Å ($2\,^1P_1 - 3\,^3D_2$) und 10140 Å ($2\,^1P_1 - 2\,^1S_0$) von der Stromstärke wurde der Zusammenhang näher untersucht. Die Breite der Linie 10140 Å wird nach obigem im wesentlichen durch den $2\,^1P_1$-Term bedingt, dessen Breite nur von der Anzahl N der Atome im cm^3 abhängt. Die Breite der Linie 5770 Å hängt dagegen außerdem noch beträchtlich von dem $3\,^3D_2$-Term und demnach von der Elektronendichte ab. In unserer Entladung ist die Elektronendichte proportional der Stromstärke. In Übereinstimmung mit der Erwartung zeigt die Linie 10140 Å nur eine schwache Abhängigkeit von der Stromstärke; die Breite der Linie 5770 Å steigt demgegenüber linear mit der Stromstärke an.

Die Linien des Triplettsystems zeigen eine ausgeprägte Unsymmetrie. Hier ist die statistische Breite von größerer Bedeutung. Die Linien sind z. T. wie z. B. die 5461 Å selbstumgekehrt. Die Linienmitte ist herausabsorbiert. Die Linienflügel treten dadurch mehr hervor. Hierdurch und durch das Fehlen einer größeren Stoßbreite tritt die statistische Verbreiterung auf der roten Linienseite verhältnismäßig stark in Erscheinung. Der durch die statistische Verbreiterung verursachte Linienflügel muß bei größeren Drucken noch mehr hervortreten. Es wurde deshalb außer bei einem Druck von etwa 20 at noch eine Aufnahme bei höherem Druck — etwa 80 at — gemacht. Abb. 1 zeigt den Intensitätsverlauf der Linie 5461 Å bei 20 at und 80 at. Man sieht, daß mit höherem Druck die Unsymmetrie zunimmt. Der Abfall auf der roten Seite ist flacher als nach der Theorie zu erwarten ist, die einen Intensitätsabfall mit $I(\nu) = (\nu_0 - \nu)^{-5/2}$ verlangt, wenn als Wechselwirkungskräfte die Londonschen Polarisationskräfte, die mit C/r^6 gehen, wirksam sind. Dies wird darauf zurückgeführt, daß Austauschkräfte, die mit $e^{-\alpha r}$ gehen, in Betracht gezogen werden müssen. Der lange kontinuierliche Ausläufer auf der roten Seite wird wahrscheinlich durch Austauschkräfte bedingt sein.

Abb. 1. Intensitätsverlauf der Linie 5461 Å bei 20 at und 80 at

Eine Zunahme der Wirksamkeit der statistischen Breite macht sich auch bei den Linien 5770 Å und 5791 Å durch eine Vergrößerung der bei 20 at noch schwachen Rotunsymmetrie mit höheren Drucken bemerkbar. Doch ist die Verbreiterung in erster Linie noch immer eine Stoßverbreiterung. Die auf der violetten Seite gemessene Breite kann als reine Stoßverbreiterung aufgefaßt werden. Die Linie 10140 Å wird auch bei 80 at nahezu symmetrisch verbreitert. Die Untersuchungen bei höherem Druck wurden mit einer wassergekühlten Kapillarlampe durchgeführt, während die Messungen bei 20 at wie früher mit einer luftgekühlten Quecksilberhöchstdrucklampe gemacht wurden. Der Druck in der verwendeten Kapillarlampe betrug etwa 80 at. Ihre Betriebsdaten waren: 730 V Brennspannung, 1,25 A Stromstärke. Die Länge der Entladungsbahn betrug 21 mm. Der Durchmesser der Kapillare war 2 mm. Die Temperatur im Entladungskanal berechnete sich in für unsere Betrachtungen ausreichender Annäherung nach der Elenbaasschen Formel[7]) zu

$$T_{max} = 7800^0.$$

In erster Näherung stimmt dieser Wert mit dem für die luftgekühlte Entladungsform überein.

Über das Verhältnis der Elektronendichten in beiden Entladungen kann man aus dieser angenäherten Berechnung noch nichts aussagen, da schon sehr kleine Temperaturunterschiede nach der Saha-Gleichung die Elektronenkonzentrationen

[3]) V. Weißkopf, ZS. f. Phys. **75** (1932), 287.
[4]) W. Furssow u. A. Wlassow, Phys. ZS. d. Sowjetunion **10** (1930), 378.
[5]) A. Unsöld, ZS. f. Astrophys. **12** (1936), 56.
[6]) R. Rompe u. P. Schulz, ZS. f. Phys. **110** (1938), 223.
[7]) W. Elenbaas, Physica **1** (1934), 211, 673; **2** (1935), 169.

stark beeinflussen $\left(x^2 \sim T^{5/4} e^{-\frac{A}{T}}\right)$. Doch dürften die Elektronendichten in beiden Entladungsformen nicht sehr verschieden sein, wie die folgende Abschätzung zeigt.

Es gilt bekanntlich für die positive Säule der Entladung

$$I = \pi R^2 e N_e b_e G,$$

wobei I die Stromstärke, R den Halbmesser des Entladungskanals, e die Elementarladung, N_e die Elektronendichte, b_e die Elektronenbeweglichkeit und G den Gradienten bedeuten. Das Verhältnis der Elektronenkonzentration in beiden Entladungen ist also gegeben durch:

$$\frac{N_e^{(K)}}{N_e^{(B)}} = \frac{I^{(K)}}{I^{(B)}} \cdot \frac{R^{(B)2} b_e^{(B)} G^{(B)}}{R^{(K)2} b_e^{(K)} G^{(K)}}, \qquad (1)$$

wobei (K) andeuten soll, daß sich die Werte auf die Kapillarlampe, und (B), daß sie sich auf die luftgekühlte Lampe beziehen. Der Halbmesser $R^{(B)}$ des Entladungskanals in der luftgekühlten Lampe beträgt etwa 0,7 mm, der Halbmesser $R^{(K)}$ in der Kapillare etwa 0,4 mm. Die Beweglichkeit wird nach der Langevinschen Formel wiedergegeben durch

$$b_e \sim \frac{\lambda}{\sqrt{T}},$$

wo λ die freie Weglänge bedeutet. Da die Temperatur in beiden Fällen etwa die gleiche ist, sind die freien Weglängen den Drucken umgekehrt proportional. Man erhält dann mit unseren Daten [für die luftgekühlte Lampe wie früher: 80 V, 0,4 A, 4,5 mm Bogenlänge[8])]:

$$\frac{N_e^{(K)}}{N_e^{(B)}} \approx 1{,}2\,. \qquad (2)$$

Für den dichteabhängigen Teil der Breite der Linie 5770 Å sowie für die Breite der Linie 10140 Å war früher[6]) 28 cm^{-1} ($2\,^1P_1$-Term) in der 20 at-Entladung gefunden worden. Dieser Anteil gibt auf die 80 at-Entladung umgerechnet 112 cm^{-1}. Gemessen wurde für die infrarote Linie dagegen nur 74 cm^{-1}. Die Breite der Linie 5770 Å wurde unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich die beiden gelben Linien (5770 Å und 5791 Å) bei den großen Verbreiterungen zum Teil überdecken, zu 108 cm^{-1} bestimmt. Zieht man von der Breite der Linie 5770 Å ($2\,^1P_1 - 3\,^3D_2$) die Breite der Linie 10140 Å ($2\,^1P_1 - 2\,^3S_0$) ab, so erhält man, da man den $2\,^1S_0$-Term vernachlässigen darf (vgl. oben), die von der Elektronendichte abhängige Breite zu 34 cm^{-1}. Die entsprechende Breite in der 20 at-Entladung betrug[6]) 30 cm^{-1}. Nimmt man die Elektronendichte jetzt nach (2) um den Faktor 1,2 größer an, so folgt für die Breite des $3\,^3D_2$-Terms 36 cm^{-1}. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen. Der merkliche Unterschied zwischen den Werten für den $2\,^1P_1$-Term kann darauf beruhen, daß der Druck in der wassergekühlten Entladung niedriger liegt als angenommen wurde. Der Druck ist nach Messungen von Elenbaas[9]) bei kleineren Stromstärken extrapoliert worden. Wird als Druck etwa 60 at angenommen, so folgt für die Breite 84 cm^{-1} in ausreichender Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert. Für die Elektronenstoßbreite ergibt sich wegen der Abhängigkeit der Elektronendichte von der Beweglichkeit und damit vom Druck als neuer Wert 27 cm^{-1}, der gleichfalls innerhalb der Genauigkeit unserer Abschätzung mit dem gemessenen übereinstimmt. Es steht allerdings auch die Frage offen, ob die Eigendruckverbreiterung wegen der Störung der Resonanz bei größeren Drucken weniger als linear mit dem Druck ansteigt.

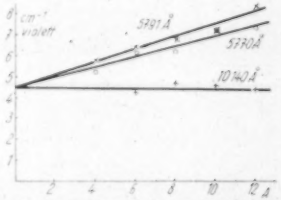


Abb. 2. Verschiebungen der Linien 5770 Å und 5791 Å sowie 10140 Å in Abhängigkeit von der Stromstärke

Bemerkenswert ist auch die Änderung der Lage der Spektrallinien in der Quecksilberhochdruckentladung. Die Messungen wurden in der 20 at-Entladung gemacht. Die Verschiebungen gehen im allgemeinen nach Rot. Sie sind im Vergleich zur Breite gering. Die Linien mit großer Stoßbreite zeigen auch eine etwas größere Verschiebung. Die Verschiebung geht hier nach Violett. Ebenso wie die Breiten zeigen auch die Verschiebungen der Linie 5770 Å und 5791 Å eine Abhängigkeit von der Stromstärke, während die Linie 10140 Å keine stromabhängige Verschiebung erfährt. Abb. 2 zeigt die Verschiebungen in Abhängigkeit von der Stromstärke.

Zusammenfassung

Man unterscheidet Stoßbreite und statistische Breite. Die Stoßbreite ist symmetrisch, die statistische Breite nach Rot unsymmetrisch. Die Verbreiterung des $2\,^1P_1$-Terms wird durch Stöße des strahlenden Atoms mit artgleichen Atomen, die der $3D$-Terme durch Stöße mit Elektronen hervorgerufen. Messungen bei 20 at und 80 at

[8]) Für den Kathodenfall sind in beiden Entladungen etwa 15 V abzuziehen.

[9]) W. Elenbaas, Physica **2** (1935), 787.

geben für den hohen Druck eine kleinere Breite des $2\,^1P_1$-Terms, als erwartbar ist. Die Breite der $3\,D$-Terme stimmt mit der Erwartung überein.

Bei den Linien des Triplettsystems wird die statistische Verbreiterung von Bedeutung, die sich in der Unsymmetrie bemerkbar macht. Die Unsymmetrie nimmt mit wachsendem Druck zu.

Die Verschiebungen der Spektrallinien sind sehr klein und gehen im allgemeinen nach Rot. Nur die Terme mit großer Stoßbreite haben eine etwas größere Verschiebung, die nach Violett geht.

(Eingegangen am 1. Oktober 1938)

Aussprache

W. Hanle, Göttingen: Ist der Anstieg der Breite der gelben Hg-Linien mit wachsender Stromstärke wirklich als „Elektronenverbreiterung" aufzufassen? Kann er nicht durch „Eigendruckverbreiterung" infolge Anwachsens der Besetzung der höheren Niveaus mit der Stromstärke erklärt werden oder ist die Besetzung der oberen Niveaus dafür zu schwach?

P. Schulz, Berlin: Die Besetzung des höheren Niveaus ist in unserer Entladung um mehr als 10^2 kleiner als die des Grundzustandes. Die Beteiligung des höheren Niveaus an der Eigendruckverbreiterung ist daher unbedeutend.

H. Schober, Wien: Ist bekannt, welchen Anteil an der Verbreiterung der Dopplereffekt hat, da ja mit steigender Stromdichte auch die Temperatur stark ansteigt?

P. Schulz, Berlin: Der Dopplereffekt verursacht in unserer Entladung eine Breite von etwa 10^{-2} Å. Gegenüber den Breiten von etwa 20 Å, mit denen wir es hier zu tun haben, ist die Dopplerbreite zu vernachlässigen.

Über die Strahlung der Wellenlänge 2537 Å in der Quecksilberniederdruckentladung

Von Fritz Rössler und Fritz Schönherr, Berlin

Vorgetragen von F. Rössler

(Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Osram-Konzern)

Mit 7 Abbildungen im Text

Inhalt. A. Ausbeutemessungen bei Resonanzlinien. B. Entladungsrohr und Meßmethode. C. Ausbeute der 2537-Strahlung. D. Ausbeute der 1850-Strahlung. E. Deutung der Ergebnisse. F. Zusammenfassung.

A. Ausbeutemessungen bei Resonanzlinien

Ausbeutemessungen an Resonanzlinien in Gasentladungslampen sind in den letzten Jahren häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen[1]). In allen Fällen hat sich ergeben, daß die Strahlung bei niedrigen Drucken und geringen Stromstärken mit großer Wirtschaftlichkeit erzeugt wird.

Messungen an der 2537-Resonanzstrahlung der Hg-Niederdruckentladung sind bisher nicht ausgeführt worden, obgleich gerade diese Strahlung in immer stärkerem Maße technisch ausgenützt[2]) wird, und die Verhältnisse beim Hg besonders interessant sind. Dies besitzt bekanntlich zwei Resonanzlinien, eine 1850 Å des Singulettsystems und eine andere 2537 Å des Triplettsystems, wobei die letztere als Interkombinationslinie eine verhältnismäßig geringe Übergangswahrscheinlichkeit besitzt. Es war nun von vornherein nicht zu übersehen, in welcher Weise die neben Volumen- und Wandverlusten und neben der Ausstrahlung anderer Linien zur Verfügung stehende elektrische Energie der Säule zwischen den beiden Strahlungen aufgeteilt wird.

B. Entladungsrohr und Meßmethode

Die Messungen wurden ausgeführt an einem Entladungsrohr (vgl. Abb. 1) aus Quarzglas, das

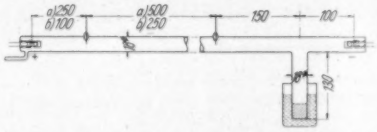


Abb. 1. Aufbau und Abmessungen des Entladungsrohres
a) Grundgasfüllung 6 Torr Ne
b) keine Grundgasfüllung. Wandstärke: 1 mm

nur die 2537-Strahlung hindurchläßt, aber die 1850-Strahlung absorbiert. Für einen definierten Hg-Dampfdruck in dem Rohr wurde in üblicher Weise dadurch gesorgt, daß ein Ansatzrohr, das Hg als Bodenkörper enthielt, durch ein Paraffinbad auf bestimmter Temperatur gehalten wurde. Das eigentliche Entladungsrohr befand sich vollständig in einem Ofen, der eine höhere Temperatur als der Ansatz besaß. Die Lampen hatten Glühelektroden üblicher Bauart mit Schutzzylinder und brannten an 1000 V, und zwar mit Gleichstrom, um eine einwandfreie Leistungsmessung durchführen zu können. Der Gradient wurde durch Sonden, die bis fast zur Mitte des Rohres mit Quarz bedeckt waren, mit statischem Voltmeter bestimmt. Die Rohre wurden in der für Entladungsröhren üblichen Weise sehr sauber ausgeheizt und gepumpt. Es wurde nur die Strahlung der positiven Säule zwischen den Elektroden gemessen.

Verschiedene Rohre wurden untersucht. In der Behandlung am einfachsten erwies sich ein Rohr, das eine Grundgasfüllung von 6 Torr Ne besaß.

[1]) R. Sewig, Handbuch der Lichttechnik, Berlin (1938), 158/159.

[2]) Es sei insbesondere auf die neuzeitliche Lichterzeugung mit Leuchtstoffen [A. Rüttenauer, ZS. f. techn. Phys. **19** (1938), 148, 359] und auf Anwendungen in der Nahrungsmittelindustrie hingewiesen.

Eine solche Füllung interessierte deswegen, weil sie bei technischen Entladungsröhren zur Zünderleichterung angewandt wird. Das Rohr wurde nach der Füllung abgezogen. Ein weiteres Rohr ohne Grundgasfüllung verschmutzte sehr leicht und mußte deshalb über ein Kugelventil dauernd an die Pumpleitung angeschlossen sein. Durch erneutes Pumpen vor jeder Messung wurde so erreicht, daß die Ergebnisse gut reproduzierbar waren. Die Zündung dieses Rohres besonders bei geringen Drucken bereitete Mühe. Dieses zweite Rohr wurde daher kürzer gebaut (vgl. Abb. 1). Bei der Wahl der Abmessungen wurde aber darauf geachtet, daß das negative Glimmlicht die Sonden nicht erreichen konnte.

Bei dem Rohr mit Gasfüllung bestand bei niedrigen Quecksilberdampfdrucken wegen des Haftens von Hg an der Wandung, wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit und wegen der Entmischung die Gefahr[3]), daß der sich in der Entladung einstellende Dampfdruck nicht dem des Ansatzrohres entsprach. Es wurden daher auch noch Messungen mit einem Rohre mit 6 Torr Ne Grundgasfüllung ausgeführt, das kein Ansatzrohr besaß, wo das flüssige Hg sich über das gesamte Rohr verteilte. Das Entladungsrohr befand sich vollständig in einem Wasserbade, das auf verschiedene Temperaturen gebracht werden konnte. Bei dieser Anordnung waren die zur gleichmäßigen Verteilung des Quecksilbers notwendigen Diffusionswege im wesentlichen nicht größer als der Halbmesser des Rohres. Die absolute Größe des Dampfdruckes war zwar nicht mehr so definiert wie früher. Es konnte aber angenommen werden, daß die Größe des Dampfdruckes sich nach der Innentemperatur der Wandung richtete. Diese wurde berechnet aus der Außentemperatur, dem Wärmeleitvermögen des Quarzes und der Energiebilanz der Entladung. (Die Temperaturdifferenzen zwischen Außen- und Innenwand betrugen nur wenige Grade.)

Eine weitere Schwierigkeit bei den Messungen mit Gasfüllung konnte von der Elektrophorese und dadurch eintretender Entmischung erwartet werden. Durch einen bei größeren Stromstärken nur kurzzeitigen Betrieb konnte die Elektrophorese in solchen Grenzen gehalten werden, daß sie die Meßergebnisse nicht störte, wie Umpolungen ergaben. Während bei den Messungen mit den anderen Rohren keine Anregung des Grundgases beobachtet wurde, war dies in starkem Maße der Fall bei den tieferen[4]) Temperaturen (unterhalb 20° C) des im Wasserbade befindlichen Rohres. Besonders bei größeren Stromstärken wurde der innere Teil der Entladung in seiner ganzen Länge rot, und dieser Teil nahm bei tieferen Temperaturen immer mehr an Umfang zu.

Die Messung der 2537-Strahlung geschah mit einer Cd-Zelle, die praktisch nur auf diese Strahlung der Entladung ansprach. Geeicht wurde die Cd-Zelle durch eine Hg-Niederdruckvergleichslampe[5]), deren Strahlung ihrerseits durch Messung mit absolut geeichtem[6]) Thermoelement bei Verwendung verschiedener Filter energetisch bestimmt wurde. Eine direkte Messung des zu untersuchenden Entladungsrohres mit Thermoelement verbot sich deswegen, weil die Ofenstrahlung zu sehr gestört hätte.

C. Ausbeute der 2537-Strahlung

Zunächst seien die Gradienten besprochen. Während im Falle des Neonzusatzes sich ein mit

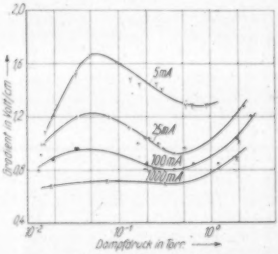


Abb. 2. Hg-Entladung ohne Neonzusatz. Gradient als Funktion des Hg-Dampfdruckes

fallendem Druck und sinkender Stromstärke monoton ansteigender Gradient ergab, treten ohne Neonzusatz Extremwerte auf (vgl. Abb. 2), wie sie auch schon von anderer Seite gefunden wurden[7]).

I. Rohr mit Zusatzgas. Das Rohr mit Zusatzgas zeigt das für die Resonanzlinien der Alkalien charakteristische Verhalten. Bei geringen Drucken und Stromstärken ergibt sich der größte Wert der Ausbeute für die 2537-Strahlung, der in unserem Falle 60 v. H. der aufgewandten Leistung nicht überschreitet (Abb. 3 und 4). Geht man allerdings durch Messungen mit dem wassergekühlten Rohr (vgl. Abb. 5) zu sehr geringen Drucken über, dann fällt die Strahlungsausbeute wieder ab, weil dann die Teilchen des Zusatzgases zu stark angeregt werden. Die Abb. 3 und 5 lassen sich in ihrem gemeinsamen Druckbereich allerdings nicht ohne weiteres zur Deckung bringen, da die Entladungsbedingungen durch die Wasserkühlung stark

[3]) Herrn A. Lompe danken wir für Beratung bei dieser und anderen Fragen. Vgl. auch: K. Siebertz, Ann. d. Phys. (5) **27** (1936), 421.

[4]) K. Siebertz, Ann. d. Phys. (5) **27** (1936), 421.

[5]) Durch geringe Belastung und Verwendung von Wasserkühlung war erreicht worden, daß 80 v. H. der Gesamtstrahlung dieser Lampe 2537-Strahlung war.

[6]) Geeicht wurde das Thermoelement mit der grünen Linie des UV-Normals [H. Krefft, F. Rössler u. A. Rüttenauer, ZS. f. techn. Phy. **18** (1937), 20].

[7]) B. Klarfeld, Techn. Phys. USSR. **4** (1937), 44.

geändert werden (beispielsweise unterscheidet sich die Dichte des Ne-Zusatzes in beiden Fällen beträchtlich).

II. Rohr ohne Zusatzgas. Einen gänzlich abweichenden Verlauf zeigt dagegen die Kurve für

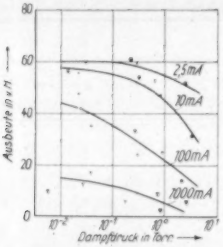


Abb. 3. Hg-Entladung mit Neonzusatz. Ausbeute der Linie 2537 Å als Funktion des Hg-Dampfdruckes

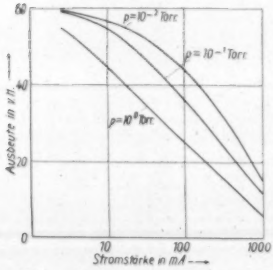


Abb. 4. Hg-Entladung mit Neonzusatz. Ausbeute der Linie 2537 Å als Funktion der Stromstärke

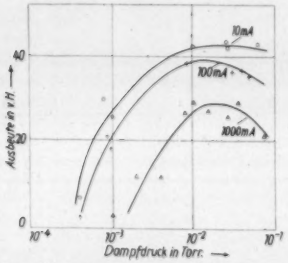


Abb. 5. Hg-Entladung in wassergekühlter Lampe mit Neonzusatz. Ausbeute der Linie 2537 Å als Funktion des Hg-Dampfdruckes

das Rohr ohne Neonfüllung. Hier wird zwar überraschenderweise auch eine Ausbeute von 60 v. H. erreicht, aber jeweils nur für einen Meßpunkt. Die Stromstärke- und Druckabhängigkeit zeigt ausgeprägte Maxima, deren Höhe und Lage vom Druck bzw. von der Stromstärke abhängig ist; eine Erscheinung, die bei Resonanzstrahlung[8]) bisher noch nicht beobachtet worden ist (Abb. 6 und 7). Die eingetragenen Meßpunkte sind an ganz verschiedenen

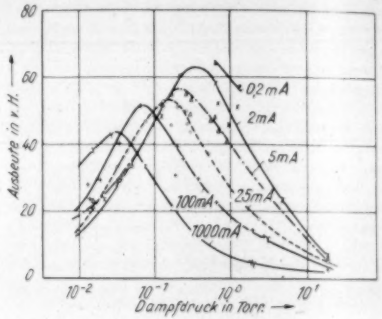


Abb. 6. Hg-Entladung ohne Neonzusatz. Ausbeute der Linie 2537 Å als Funktion des Hg-Dampfdruckes

Tagen gemessen worden und passen gut zueinander. Aus dem Kurvenverlauf ist zu ersehen, daß die Ausbeute offenbar nicht auf 60 v. H. beschränkt bleibt, sondern bei geringeren Stromstärken höhere Werte erreichen kann (vgl. die beiden Meßpunkte für 0,2 mA).

Stellt man die jeweilige maximale Ausbeute als Funktion der Logarithmen von Druck p oder Stromstärke i dar, so ergeben sich angenähert Geraden.

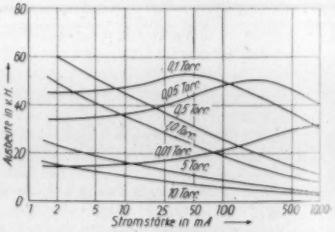


Abb. 7. Hg-Entladung ohne Neonzusatz. Ausbeute der Linie 2537 Å als Funktion der Stromstärke

Aus der Gleichung dieser Geraden und einigen Umformungen ergibt sich dann die Beziehung:

$$i \cdot p^3 = \text{const}$$

für die Lage der Maxima, wie die folgende Zahlentafel für einige Stromstärken zeigt.

Da der Druck mit der 3. Potenz eingeht und wegen der logarithmischen Darstellung nicht sehr

[8]) Bei der Messung an der Ne-Entladung [H. Krefft u. E. O. Seitz, ZS. f. techn. Phys. **15** (1934), 556] wurde für die Lichtstrahlung auch das Auftreten von Maxima und eine Gesetzmäßigkeit für dieselben gefunden. Der Fall liegt aber dort prinzipiell anders, da es sich um keine Resonanzstrahlung, sondern um höher angeregte Niveaus handelt.

Zahlentafel

Stromstärke i mA	Druck p Torr	$i \cdot p^3$
5	0,21	0,046
100	0,076	0,044
500	0,044	0,043
1000	0,035	0,043
		Mittel: 0,044

genau ablesbar ist, sind allerdings auch erhebliche Abweichungen (für 2 und 25 mA) von dem Mittelwert vorhanden.

D. Ausbeute der 1850-Strahlung

Über die 1850-Strahlung der Entladung läßt sich aus diesen Messungen unmittelbar nichts aussagen, da die Strahlung in der Quarzwandung absorbiert wird. Aus verschiedenen Versuchen läßt sich aber die Ausbeute der 1850-Strahlung in dem von uns benutzten Druck- und Stromstärkenbereich abschätzen.

Zum Messen der 1850-Strahlung wurde nach Rüttenauer ein Silikatleuchtstoff benutzt, der auf 1850 und 2537 anspricht. Ein Rohr ohne Zusatzgasfüllung wurde innen mit dem Leuchtstoff belegt. Der Verlauf der vom Leuchtstoff herrührenden Lichtstrahlung in ihrer Druckabhängigkeit war die gleiche wie im Falle des Quarzrohres ohne Leuchtstoff der Abb. 6. Wenn 1850-Strahlung in nennenswertem Maße dagewesen wäre, dann hätte sich wegen der wahrscheinlich anderen Druckabhängigkeit der 1850-Strahlung die Kurvenform ändern müssen.

Dieses Ergebnis stimmt mit Lichtmessungen von Rüttenauer[9]) überein, der ein Quarzrohr mit Gaszusatz zum Teil innen, zum Teil außen mit Silikat belegte, bei dem also einmal die 1850-Strahlung den Leuchtstoff anregen und zum andern Male ihn nicht anregen konnte. Dabei ergab sich, daß höchstens 10 v. H. des Lichtes von der 1850-Strahlung herrühren dürfte.

Benutzt man die bereits genannte Arbeit[10]), in der durch Sondenmessungen in einem Rohr ohne Gaszusatz die Wandverluste bestimmt worden sind, rechnet diese nach den Ähnlichkeitssätzen der Niederdruckentladung auf unseren Durchmesser um, berechnet die Volumenverluste und berücksichtigt die gemessenen Verluste durch Strahlung anderer Wellenlängen, so bleibt für die 1850-Strahlung ein Rest von rund 15 v. H. Berücksichtigt man den Energieverlust durch die Umwandlung der Wellenlängen, so paßt dieser Wert zu dem durch die Lichtmessung gefundenen von 10 v. H.

Trägt man den Strahlungsfluß (nicht die Ausbeute) einer Resonanzlinie als Funktion der Elektronenkonzentration auf, so ergibt sich keine Gerade, sondern eine Sättigungsform der Kurve, da mit größerer Elektronenkonzentration die Verluste zunehmen. Ein solches Verhalten muß auch die 1850-Strahlung zeigen. Andererseits sind die Volumen- und Wandverluste linear von der Elektronenkonzentration abhängig. Die Kurve der Restleistung (Wattaufnahme weniger abgegebene 2537- und sichtbare Lichtstrahlung), die die 1850-Strahlung und die obigen beiden Verluste enthält, verläuft nach unseren Messungen in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration nahezu linear. Auch aus dieser Tatsache muß also geschlossen werden, daß der Anteil der 1850-Strahlung nur gering ist.

E. Deutung der Ergebnisse

Diese geringe Ausbeute der 1850-Strahlung ist überraschend, denn rechnet man mit den f-Werten für einzelne Atome, so sollte man erwarten, daß die 1850-Strahlung 10···50mal stärker ist als die 2537-Strahlung. Daß in der Gasentladung das Verhältnis der Strahlungen sich aber gerade umgekehrt ergibt, hängt damit zusammen, daß durch die sehr starke Selbstabsorption der Linie 1850 die Lebensdauer der angeregten Atome vollständig verändert wird.

Der meistens beobachtete Anstieg der 2537-Ausbeute mit abnehmendem Druck und abnehmender Stromstärke rührt daher, daß die für die 2537-Strahlung als Verluste zu zählenden Stöße 2. Art und die Aussendung höher angeregter Strahlung geringer werden. Die für die Energiebilanz der gesamten Lampe in Frage kommenden Volumenverluste spielen gegenüber den Wandverlusten, die stark von der Gasfüllung abhängen, keine Rolle. Im Falle des Neonzusatzes sind nämlich die Wandverluste verhältnismäßig unabhängig vom Hg-Dampfdruck, da die freie Weglänge gleich bleibt, während bei fehlendem Gaszusatz bei geringen Hg-Dampfdrucken wegen der größeren freien Weglänge die Wandverluste sehr stark ansteigen. So ergeben sich wohl die stark ausgeprägten Maxima in der Druckabhängigkeit der Ausbeute. Eine Stütze dieser Auffassung stellt die Tatsache dar, daß die Lage der Ausbeutemaxima anscheinend jeweils zusammenfallen mit dem Minimum der Wandverluste in v. H., wie sie aus der genannten Arbeit über die Wandverluste umgerechnet wurden.

F. Zusammenfassung

In einer Niederdruckentladung in reinem Quecksilberdampf und einem Gemisch mit Ne wurde die Strahlungsausbeute der Linie 2537 Å für verschiedene Drucke und Stromstärken bestimmt. Günstigstenfalls werden 60 v. H. der elektrischen Energie in Strahlung von 2537 Å umgesetzt. Die grundsätzlich verschiedene Abhängigkeit der Ausbeute vom Dampfdruck bei Zusatz von Ne gegenüber dem reinen Quecksilberdampf wird erklärt. Über die Strahlung der 1850 Å werden Angaben gemacht.

(Eingegangen am 26. Oktober 1938)

[9]) A. Rüttenauer, ZS. f. techn. Phys. **19** (1938), 148.
[10]) W. Klarfeld, a. a. O.

Aussprache

H. Schober, Wien: Es wäre nicht uninteressant, derartige Versuche mit einer Beimengung von Argon zu wiederholen. Denn infolge der verschiedenen Lage der metastabilen Niveaus von Argon und Neon bestehen die als „Farbschutz" bekannten grundsätzlichen Unterschiede in der Beeinflussung der Entladung durch den Edelgaszusatz.

Antwort des Vortragenden: Versuche mit anderen Edelgasfüllungen (z. B. Ar) wurden bisher nicht ausgeführt.

W. Finkelnburg, Darmstadt: Wenn die geringe Intensität der Linie 1850 Å durch Selbstabsorption bedingt ist, muß sie doch eine Anreicherung des $2\,{}^1P$-Zustandes bewirken, die durch Messung der Absorption der auf diesem Zustand endenden Linien festgestellt werden könnte.

Antwort des Vortragenden: Es wurden Versuche gemacht, die Besetzung des $6\,{}^1P_1$-Niveaus durch Absorptionsmessungen zu bestimmen. Dabei erwies sich die verschiedene Linienverbreiterung der emittierenden und absorbierenden Lampe als sehr störend. Einwandfreie Messungen dieser Art können nur mit 2 völlig identischen Lampen ausgeführt werden.

M. Schön, Berlin: Eine sehr starke Anreicherung des ${}^1P_1$-Terms infolge der starken Reabsorption der Strahlung ist nicht zu erwarten, da der Term durch andere Prozesse (Stöße zweiter Art und ähnliche) wieder zerstört wird. Diese Prozesse sind schon zur Erfüllung des zweiten Hauptsatzes notwendig, da eine Anreicherung des Terms über die Konzentration hinaus, die man aus der Boltzmann-Verteilung unter Einsetzung der Elektronentemperatur errechnet, dagegen verstößt. In der Entladung sind unter den beschriebenen Betriebsbedingungen die P-Terme (${}^1P_1$, ${}^3P_{2,1,0}$) bereits entsprechend der Elektronentemperatur besetzt. Für diese Terme sind also infolge der starken Wechselwirkung die „Term-" und „Elektronentemperaturen" angeglichen.

Über die Wirkungsweise des Funkenzählers

Von H. Greinacher, Bern

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bern)

Mit 1 Abbildung im Text

Inhalt. 1. Spannungszählbereich. 2. Zählraum. 3. Auflösungsvermögen. 4. Funkenauslösung. — Zusammenfassung.

Ein einfacher Funkenzähler mit Netzanschluß ist seinerzeit[1]) beschrieben worden. Die Stromstöße sind im Gegensatz zum Spitzenzähler und Zählrohr so intensiv, daß sie unmittelbar mittels Telephon, Glimmlämpchen usw. registriert werden können. Auch das Funkenlicht selbst läßt sich zur photographischen Aufzeichnung verwenden. Will man jedoch eine stärkere Glimmlampe oder gar ein Zählwerk betreiben, so wird man eine Verstärkung benützen müssen. Eine einfache Schaltskizze zeigt Abb. 1. Ein kleiner Radiotransformator T 1:3

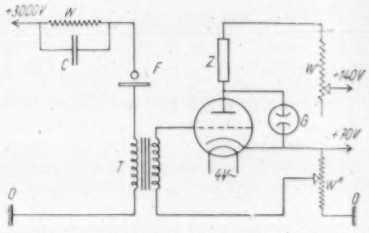


Abb. 1. Beispiel einer Funkenzähleranordnung

betätigt eine Gastriode als Relais. Er ist so gepolt, daß sekundär erst ein + - und dann ein — -Impuls aufs Gitter gelangt. Hierdurch wird der Röhrenstrom nacheinander erst gezündet und gleich wieder gelöscht. Das Zählwerk Z betätigt sich, und infolge der induktiven Überspannung spricht auch die Glimmlampe G an. Als günstige Bedingungen für den Zählkreis seien erwähnt: $W \approx 10^8$ Ohm, $C = 100 \cdots 200$ pF, Spannung: $+2000 \cdots 3000$ V, Funkenabstand $\approx 0{,}5$ mm, Elektroden: Platinkügelchen und Kobaltplättchen mit sauberer und glatter Oberfläche.

Über die Wirkungsweise sei, teils nach Versuchen von R. Stuber, folgendes mitgeteilt.

1. Spannungszählbereich

Innerhalb eines gewissen Bereiches der angelegten Spannung löst eine durch die Funkenstrecke hindurchfliegende Korpuskel einen Funken aus. Jedes Teilchen erniedrigt das Funkenpotential um einen gewissen Betrag. Die Differenz zwischen dem normalen und dem erniedrigten Wert oder der Spannungsbereich hängt sehr von den Werkstoffen ab, beträgt vielfach $400 \cdots 500$ V, kann aber in besonderen Fällen, so bei Messing- und Oerstitstahlkathoden bis 1150 V betragen. Der Bereich ist für die stark ionisierenden α-Strahlen etwas größer als für β-Strahlen. Für diese ist er praktisch wieder gleich demjenigen, den man für photoelektrisch ausgelöste Elektronen erhält. Es gibt demgemäß ein Gebiet, in dem nur α-Strahlen gezählt werden. Es umfaßt in den meisten Fällen etwa 150 V. Zählwirkung findet auch bei größeren Funkenabständen noch statt. Sie hört aber schließlich auf, da statt Funken dann Glimmentladungen einsetzen. Dies wurde bei Verwendung eines Platindrahtes

[1]) H. Greinacher, Helvet. Phys. Acta **9** (1936), 590; ZS. f. techn. Phys. **19** (1938), 132.

(Durchmesser = 2 mm) als Anode bei etwa 5 mm und 7500 V beobachtet.

2. Zählraum

Der Raum, in den eine ionisierende Korpuskel hineingelangen muß, damit es einen Funken auslöst, oder der Zählraum ist ungefähr ein Kegel, dessen Spitze an der Anode und dessen Basis an der Kathode sitzt. Die Kegelöffnung liegt in der Gegend von 90°. Beim Elektrodenabstand 0,5 mm beträgt der Durchmesser an der Kathode also etwa 1 mm und die Größe des Zählvolumens $\approx 0{,}13$ mm³. Indessen steigt die Kegelbreite etwas mit der Betriebsspannung an. Da dies mit einer Vergrößerung des Zählvolumens verbunden ist, so wächst damit auch die Zahl der registrierten Korpuskeln an. Konstante Meßempfindlichkeit setzt daher unveränderliche Betriebsspannung voraus. Durch Koinzidenzversuche an zwei Zählern wurde festgestellt, daß jedes α-Teilchen, das durch den Zählraum hindurchfliegt, auch gezählt wird. Ob dies für β-Strahlen ebenso zutrifft, ist noch nicht untersucht.

Dem kleinen Zählvolumen entsprechend ist die Zahl der sogenannten natürlichen Stöße äußerst gering. Diese wächst auch nach vorausgegangener Bestrahlung nicht merklich an, so daß praktisch keine Nachwirkung zu beobachten ist.

3. Auflösungsvermögen

Dieses ist durch die kürzeste Zeit gegeben, in der 2 Funken aufeinander folgen können, und bestimmt sich durch die elektrischen Daten. Wie früher schon mitgeteilt (a. a.O.), gilt die folgende Beziehung

$$\tau = (C + C_e)\, W \ln \frac{V_0 - V_a}{V_0 - V_m}.$$

τ wird somit am kleinsten, wenn man die Parallelkapazität C ganz wegläßt und die Eigenkapazität C_e möglichst klein hält. Indessen wird dann die Funkenintensität sehr gering. τ hängt weitgehend von der Abreißspannung V_a ab. Diese wurde mit Hilfe des Kathodenstrahloszillographen gemessen. Sie betrug bei einem Versuch ($C = 300$ pF) etwa 900 V bei einer Betriebsspannung von ≈ 3000 V und sank bei kleinerem C sogar bis auf etwa 500 V, also den 6. Teil der Betriebsspannung herab. Der Spannungssturz ist daher enorm viel größer als etwa beim Spitzenzähler. Aus den experimentellen Daten berechnen sich so für τ Werte von der Größenordnung von $^1/_{100}$ s.

Im übrigen wird das Auflösungsvermögen auch noch durch den Widerstand von eingeschalteten Stromregistrierinstrumenten beeinflußt. Sofern dieser nicht mehr als 10^5 Ohm beträgt, ist der Einfluß noch gering. Statt des Stromstoßes läßt sich aber auch der Spannungssturz an den Elektroden zur Registrierung heranziehen. Dieser kann zur Zündung einer Gastriode als Relais verwendet werden, kann aber auch, wie Teichmann[2]) gezeigt hat, direkt zur Betätigung eines elektrostatischen Relais dienen.

4. Funkenauslösung

Alle Erfahrungen deuten darauf hin, daß durch die Herstellung glatter und reiner Oberflächen eine sehr erhebliche Erhöhung des Funkenpotentials eintritt. Bei Betriebsspannungen innerhalb des normalen und des erhöhten Wertes findet nun Zählung statt, indem jede Korpuskel die Erhöhung für einen Moment rückgängig macht. Diese Ansicht wird durch folgende Beobachtung stark gestützt. Bringt man in die Nähe eines zählbereiten Zählers mit Oerstitkathode ein Stückchen Kampher oder einen mit Pyridin befeuchteten Zapfen, so setzt nach einigen Sekunden ein lebhafter Funkenstrom ein, der beim Entfernen der Stoffe nach kurzer Zeit wieder aussetzt. Sublimierte bzw. aufgedampfte Schichten äußerster Feinheit setzen also das Funkenpotential schon ganz bedeutend herunter. Bemerkt sei, daß die Funkenzählung zum erstenmal an einer Wasserstrahlkathode, also an einem Stoff vollkommenster Glätte und Reinheit beobachtet wurde[3]).

Was die Funkenauslösung selbst anbelangt, so wurde schon früher darauf hingewiesen[4]), daß die Stromstöße für alle auslösenden Strahlen gleich stark ausfallen und daß man daher annehmen kann, daß auch die Auslösung in gleicher Weise erfolgt. Bei photoelektrischer Auslösung wären es die aus der Kathode direkt austretenden Elektronen, bei Korpuskeln möglicherweise die Elektronen, die durch den Aufprall der +-Ionen aus der Kathode ausgelöst werden.

Zusammenfassung

Es wird die Schaltung eines Funkenzählers mit Verstärkereinrichtung beschrieben. Der Spannungsbereich, innerhalb dessen Korpuskeln gezählt werden, kann bei geeigneten Elektrodenverhältnissen bis über 1000 V betragen. Es gibt einen unteren Bereich von etwa 150 V, in dem nur die stark ionisierenden α-Teilchen Funken auslösen. Der Zählraum hat ungefähr die Form eines Kegels mit der Spitze an der Anode und der Basis an der Kathode. Es wurde festgestellt, daß jedes in dieses Zählvolumen von etwa $^1/_{10}$ mm³ Inhalt eintretende α-Teilchen gezählt wird. Die Zahl der natürlichen Stöße ist sehr gering. Auch wurde nach vorausgegangener Bestrahlung keine Nachwirkung beobachtet. Das Auflösungsvermögen ist von der Größenordnung $^1/_{100}$ s. Es läßt sich aus dem Spannungssturz beim Funkenübergang berechnen. Letzterer kann bei 3000 V Betriebsspannung weit

[2]) H. Teichmann, Phys. ZS. **36** (1935), 808.
[3]) H. Greinacher, Helvet. Phys. Acta **7** (1934), 360, 514; vgl. auch ZS. f. techn. Phys. **16** (1935), 165.
[4]) H. Greinacher, Helvet. Phys. Acta **7** (1934), 641.

über 2000 V betragen. Durch Herstellung reiner und glatter Metalloberflächen wird das Funkenpotential erhöht. Indem eine Korpuskel diese Erhöhung für einen Moment rückgängig macht, löst sie einen Funken aus. Auch durch Aufdampfen und Wiederverdampfen feinster Schichten läßt sich das Funkenpotential herabsetzen und wieder erhöhen. Möglicherweise erfolgt die Funkenauslösung bei allen Arten von Strahlen auf die gleiche Weise, indem primär oder sekundär Elektronen aus der Kathode befreit werden.

(Eingegangen am 1. Oktober 1938)

Über die Ursache des Abreißens von Zählrohrentladungen

Von R. Schade, Berlin-Siemensstadt
(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke)

Mit 2 Abbildungen im Text

Inhalt. Der Abreißvorgang nach Werner. — Möglichkeiten der Deutung als Raumladungswirkung. — Die statistischen Schwankungen des Elektronenstromes an der Kathode als Ursache des Abreißens. — Elektronennachlieferung durch Ionen oder Photonen? — Die Wirkungsweise des Zählrohres.

Damit ein Zählrohr brauchbar arbeitet, muß es zwei Bedingungen erfüllen:

1. Jede einmal gezündete Entladung muß möglichst schnell wieder abreißen.
2. Die Wiederzündwahrscheinlichkeit darf nur von der äußeren Einstrahlung abhängen, also nicht durch vorhergehende Entladungen beeinflußt werden.

Die Frage des Abreißens der Entladung im Zählrohr ist am eingehendsten in einer experimentellen Untersuchung von Werner[1]) behandelt worden. Dabei stellte sich heraus, daß diese bei größeren Stromstärken stationär brennende Entladung eine Koronaentladung ist, deren Charakteristik aus Raumladungsgründen einen steigenden Verlauf hat (Abb. 1). Unterhalb einer gewissen Stromstärke I_{min} läßt sich aber auffallenderweise eine selbständige Entladung nicht dauernd aufrecht erhalten, sondern die Entladung reißt nach kurzer Zeit wieder ab. Dieses Abreißen ist deshalb so besonders merkwürdig, weil es sich nicht, wie z. B. der Vorgang in einer intermittierenden Glimmentladung, durch den Verlauf der Charakteristik erklären läßt.

Die eingehende Untersuchung von Werner ergab, daß die Mindeststromstärke nicht scharf definiert ist, sondern daß die Abreißwahrscheinlichkeit mit sinkender Stromstärke exponentiell zunimmt. Abb. 2 zeigt die von Werner an einem Rohr mit Wasserstoffüllung von 80 Torr gewonnenen Ergebnisse. Die mittlere Lebensdauer t_m einer Entladung läßt sich als Funktion der Stromstärke I in folgender Form darstellen:

$$t_m = a\, e^{b\,I}\,. \qquad (1)$$

Als Ursache des Abreißens muß nach der Ansicht von Werner[2]) und nach v. Hippel[3]) die positive

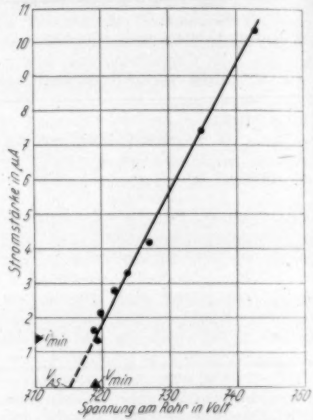


Abb. 1. Charakteristik im Wasserstoffzählrohr nach Werner

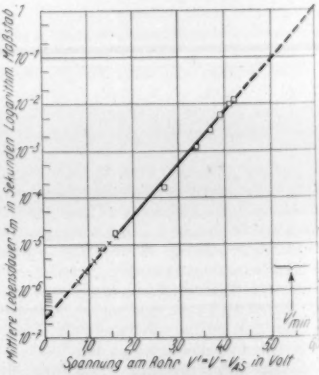


Abb. 2. Abhängigkeit der mittleren Lebensdauer von der Überspannung nach Werner. (Die mittlere Stromstärke ist proportional der Überspannung)

Raumladung angesehen werden, denn diese setzt die Feldstärke in der Ionisierungszone an der Drahtanode herab. Durch zeitliches Zusammenfallen

[1]) S. Werner, ZS. f. Phys. **90** (1934), 384; **92** (1934), 705.

[2]) S. Werner, ZS. f. Phys. **92** (1934), 705.

[3]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **97** (1935), 455.

geringer Elektronenstromstärken mit größerer Raumladungssperre durch positive Ionen soll die Entladung sich selbst auslöschen können.

Gegen diese Deutung erheben sich aber folgende Bedenken: Zunächst sollte man erwarten, daß die Raumladung vorzugsweise bei einer bestimmten Stromstärke als hindernd in Erscheinung tritt. Die exponentielle Abhängigkeit der Lebensdauer von der Stromstärke ist damit nicht vereinbar. Aus den Wernerschen Messungen folgt ferner, daß die mittlere Lebensdauer unabhängig von der Änderungsgeschwindigkeit der mittleren Stromstärke ist. Aus diesem Grunde ist auch ein zeitliches Nachhinken des Raumladungsaufbaues gegenüber der Elektronenionisierung als Ursache des Abreißens auszuschließen.

Im folgenden soll untersucht werden, ob es möglich ist, den Abreißvorgang im Zählrohr allein auf die statistischen Schwankungen des Elektronenstromes zurückzuführen. Die gleiche Fragestellung ist kürzlich von van Geel und Kerkum[4]) aufgeworfen worden. Die von mir unabhängig davon durchgeführten Überlegungen führen rechnungsmäßig zu denselben Ergebnissen, wie sie van Geel und Kerkum erhalten haben. Bezüglich der hieraus folgenden Deutung des Entladungsvorganges weichen die Auffassungen jedoch voneinander ab.

Wie sich zeigen wird, ist eine quantitative Erklärung der vorhandenen Versuchsergebnisse nur dann möglich, wenn angenommen wird, daß die Elektronenauslösung an der Kathode photoelektrisch erfolgt, daß also die positiven Ionen keine Elektronen an der Kathode auslösen. Diese Auffassung ist schon von Werner vertreten worden, und sie wird neuerdings durch verschiedene Experimentaluntersuchungen in unedlen Gasen sehr gestützt[5]). Der innere Grund dafür ,daß gerade in unedlen Gasen die photoelektrische Elektronenauslösung weitaus überwiegt, scheint darin zu liegen, daß die positiven Ionen bei der Neutralisation an der Kathode ihre überschüssige Energie in sehr viel geringerem Maße als bei Edelgasen zur Befreiung eines weiteren Elektrons verwenden können, denn bei den Molekelgasen kann es viel eher möglich sein, daß sich die überschüssige Energie wegen der vorhandenen Rotations- und Schwingungsquanten in anderer Weise verteilt.

Wir denken uns eine mit einer Stromstärke I stationär brennende Zählrohrentladung. Hierin werden sekundlich n Elektronen an der Kathode durch Photoeffekt ausgelöst. Diese vermehren sich durch Stoßionisation auf dem Wege zur Anode um den Faktor q. Ist ε das elektrische Elementarquantum, dann ergibt sich für die Stromstärke im Zählrohr:

$$I = n \cdot \varepsilon \cdot q \,. \tag{2}$$

[4]) Chr. van Geel u. J. Kerkum, Physica **5** (1938), 609.
[5]) L. Greiner, ZS. f. Phys. **81** (1933), 543; W. Christof, Ann. d. Phys. (5) **30** (1937), 446; A. Walraff u. E. Horst, Arch. f. Elektrot. **31** (1937), 389.

Die photoelektrische Elektronennachlieferung an der Kathode ist statistischen Schwankungen unterworfen. Es kann der Fall eintreten, daß eine größere Anzahl hintereinanderfolgender Photonen kein Elektron auslöst.

Die Entladung muß dann ausgehen, wenn die während der Laufzeit eines Elektrons von der Kathode zur Anode erzeugten Photonen sämtlich kein Elektron an der Kathode auslösen.

Die Entladung reißt also dann ab, wenn aus statistischen Gründen ein Intervall in der Elektronennachlieferung auftritt, das größer ist als die Laufzeit τ eines Elektrons. Dann sind nämlich alle Elektronen aus der Entladung verschwunden, ohne daß ein Ladungsträger nachgeliefert worden ist.

Wir betrachten die Intervalle zwischen den Zeitpunkten, zu denen die einzelnen Elektronen heraustreten, und suchen die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein bestimmtes, beliebig herausgegriffenes derartiges Intervall größer ist als τ. Diese Wahrscheinlichkeit ist nach bekannten Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung:

$$w = e^{-n\tau} \,. \tag{3}$$

Dies ist in unserem Fall im allgemeinen eine sehr kleine Zahl. Durch Multiplikation mit der in der Zeit t im Mittel vorkommenden Anzahl der Intervalle $n \cdot t$ ergibt sich die Wahrscheinlichkeit $W \cdot t$, daß die Entladung in der Zeit t abreißt, d. h. daß in dieser Zeit ein Intervall größer als τ vorkommt.

$$W \cdot t = n \cdot t \cdot w$$
$$W = n \cdot e^{-n\tau} \,. \tag{4}$$

Betrachten wir nun eine große Anzahl N_0 gezündete Entladungen mit gleicher Abreißwahrscheinlichkeit W, so wird die Zahl der noch nicht abgerissenen Entladungen nach einem Gesetz $dN = -NW\,dt$ abnehmen, also

$$N = N_0\, e^{-Wt} \,.$$

Hieraus folgt für die mittlere Lebensdauer t_m:

$$t_m = \frac{1}{W} \text{, und nach Gl. (4): } t_m = \frac{1}{n}\, e^{n\tau} \,. \tag{5}$$

Oder nach Gl. (2):

$$t_m = \frac{\varepsilon \cdot q}{I}\, e^{\frac{\tau}{\varepsilon \cdot q} \cdot I} \,. \tag{6}$$

Gl. (6) gibt im wesentlichen die von Werner festgestellte exponentielle Abhängigkeit der Aufbauzeit von der mittleren Lebensdauer wieder [Gl. (1)]. Die ferner noch einmal im Nenner eingehende Stromstärke dürfte sich als Abweichung vom Exponentialgesetz experimentell nur sehr schwer erkennen lassen. Für die Größe $\tau/\varepsilon \cdot q$ ergibt sich umgerechnet aus den Wernerschen Messungen $1{,}12 \cdot 10^7\, A^{-1}$. Setzen wir für τ die Laufzeit der Elektronen, 10^{-7} bis 10^{-8} s ein, so erhalten wir für den Vervielfältigungsfaktor q

durch Stoß im Gasraum einen Wert zwischen 10^4 und 10^5, der also den üblichen Vorstellungen entspricht.

Würden wir aber annehmen, daß die positiven Ionen die Elektronennachlieferung an der Kathode verursachen, so wäre für τ die um mehrere Größenordnungen größere Ionenlaufzeit einzusetzen. Es entstände dann eine ernstliche Schwierigkeit dadurch, daß dann der Wert q sehr viel größer sein müßte. Daher findet die von Werner gemachte Annahme einer photoelektrischen Elektronennachlieferung an der Kathode gerade hier eine starke Stütze.

In der obenerwähnten Arbeit von van Geel und Kerkum wird an der Vorstellung der Elektronenauslösung durch positive Ionen festgehalten. Die Verfasser versuchen der Schwierigkeit der dann anzunehmenden sehr großen Werte von q durch die Annahme einer sehr starken Elektronenanlagerung in den feldstärkearmen Gebieten der Entladung zu begegnen. Dann könnte nämlich in einer zwischen Kathode und Anode gelegenen Zone der Elektronenstrom noch geringer als an der Kathode sein, was eine größere als nach Gl. (6) berechnete Abreißwahrscheinlichkeit zur Folge haben würde. Es scheint aber die Annahme einer so häufigen Elektronenanlagerung nur in stark elektronegativen Gasen Bedeutung zu haben; beispielsweise wäre sie eine Erklärungsmöglichkeit für das besonders Eigentümliche der Entladungen in Zählrohren mit Dampfzusatz[6]).

Die Rechnung ist von der grundlegenden Annahme ausgegangen, daß der Elektronenaustritt an der Kathode rein statistisch etwa wie bei der thermischen Emission erfolgt. Es muß aber einschränkend betont werden, daß diese Forderung nicht ideal erfüllt ist, weil eben in der Gasentladung ein Momentanzustand auch durch seine „Vorgeschichte" bestimmt ist. Die Zahl der auf die Kathode treffenden Photonen ist gekoppelt mit der um eine Elektronenlaufzeit vorher aus der Kathode herausgetretenen Elektronen. Eine genaue Berechnung des Problems ist aber nicht möglich ohne Berücksichtigung der stabilisierenden Wirkung des Innen- und Vorwiderstandes. Ohne ihn könnte jeder einmal fließende Strom jeden beliebigen Wert annehmen. Die Tatsache aber, daß wir statistische Schwankungen eines Stromes um einen Mittelwert beobachten, hat seine Ursache in der steigenden Gesamtkennlinie. Diese bewirkt, daß bei statistisch auftretenden kleineren Strömen durch Spannungserhöhung am Rohr die Ionisierungsbedingungen günstiger werden und der Strom wieder ansteigt. Aus diesem Grunde fallen die Ereignisse, in denen in einem Ionisierungsspiel nur wenige Elektronen ausgelöst werden, für das Abreißen der Entladungen in folgenden Ionisierungsspielen weniger ins Gewicht, weil mit größter Wahrscheinlichkeit sich die Stromstärke in den nächsten Ionisierungsspielen wieder vervielfachen wird.

Zusammenfassend läßt sich erkennen, daß unter der Annahme einer photoelektrischen Elektronenauslösung an der Kathode die statistischen Schwankungen des Elektronenstromes im Zählrohr groß genug sind, um die von Werner beobachteten Gesetzmäßigkeiten in Wasserstoffzählrohren hervorzurufen. In Zählrohren mit Edelgasfüllung dagegen ist die mittlere Lebensdauer der Entladungen bei denselben Stromstärken sehr viel größer. Dieses liegt daran, daß in Edelgasen die Elektronennachlieferung hauptsächlich durch positive Ionen erfolgt und für die Zeit τ in Gl. (6) die Ionenlaufzeit einzusetzen ist. Dadurch werden die kleinen Lebensdauern, wie sie in Wasserstoffentladungen auftreten, in Edelgasen erst bei sehr viel kleineren Stromstärken erreicht. Entsprechend ist die Stromstärke $I_{\min}$, bei der ein gelegentliches Abreißen der Entladung beobachtbar wird, sehr viel niedriger.

Daß die Mindeststromstärke ziemlich scharf definiert ist, liegt in der Natur des Exponentialgesetzes begründet. Nach Werners Messungen in Wasserstoff nimmt die Mindeststromstärke mit wachsendem Druck zu. Zum Verständnis dieses Zusammenhanges muß die Veränderung der Elektronenlaufzeit durch Druck und Zündspannung und die Druckabhängigkeit der photoelektrisch wirksamen Lichtemission berücksichtigt werden. Letztere ist nach Messungen von Christof[7]) in Wasserstoffzählrohren dem Quotienten aus Stromstärke und Druck proportional. Hieraus folgt, daß die Größe q in Gl. (6) dem Druck proportional sein muß. Durch Einsetzen dieser Zusammenhänge in Gl. (6) wird für die Mindeststromstärke die von Werner beobachtete Druckabhängigkeit erhalten.

Im Betriebsbereich jedes Zählrohres müssen Spannung und Vorwiderstand so gewählt werden, daß die Entladungsstromstärke so klein wird, daß die Entladung aus statistischen Gründen abreißen muß. Bei den im günstigen Betriebsbereich auftretenden sehr kleinen Lebensdauern ist die bei jedem Zählstoß durchgehende Elektrizitätsmenge extrem klein. Gerade durch diese Eigenschaft ist das Geiger-Müllersche Elektronenzählrohr allen anderen zu Zählzwecken benutzten Gasentladungen überlegen, da hierdurch die Eigenerregung vermieden wird. Die Eigenerregung, d. h. die Wiederzündwahrscheinlichkeit von Gasentladungen, ist nach einer in unserem Laboratorium von Herrn H. Paetow[8]) ausgeführten Untersuchung dem Produkt aus Stromstärke und Brenndauer der vorhergehenden Entladung proportional. Die eingangs erwähnten Bedingungen 1 und 2 hängen also innerlich zusammen. Das Zählrohr erfüllt seine Aufgabe deshalb in so vollendeter Form, weil es prinzipiell mit sehr kleinen

[6]) W. Trost, ZS. f. Phys. **105** (1937), 399.

[7]) W. Christof, Ann. d. Phys. (5) **30** (1937), 446.

[8]) H. Paetow, Naturwissensch. **26** (1938), 287.

Stromstärken und damit auch sehr kleinen Lebensdauern der Entladung arbeitet. Die ziemlich hohe Betriebsspannung dagegen ist gerade darum von besonderem Vorteil, weil sie eine verhältnismäßig einfache Leistungsverstärkung ermöglicht.

Zusammenfassung

Der Abreißvorgang in der Zählrohrentladung wird auf statistische Schwankungen in der Elektronennachlieferung an der Kathode zurückgeführt. Hiernach soll die Entladung dann abreißen, wenn während einer Zeit, die größer ist als die mittlere Laufzeit der Elektronen, kein Elektron an der Kathode ausgelöst worden ist. Zur Erklärung der von Werner beobachteten Gesetzmäßigkeiten auf dieser Grundlage muß angenommen werden, daß die Elektronenauslösung an der Kathode photoelektrisch erfolgt.

(Eingegangen am 8. September 1938)

Aussprache

H. Kulenkampff, Jena: Hinweis auf eine demnächst im Druck erscheinende Untersuchung von Raether und Costa, in der gezeigt wird, daß die Elektronennachlieferung durch Photonen erfolgt.

Über das Verhalten von Halbleitern im Hochfrequenzfeld

Von P. Henninger, Erlangen

1. Im Frequenzband von $0 \cdots 3 \cdot 10^7$ H wird das Verhalten des Dunkelstroms in Halbleitern untersucht. Verwendet wird im Hochfrequenzgebiet eine Nullmethode (Einbettung des Halbleitermaterials in ein Medium selber Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante). Der Dunkelstrom ist frequenzabhängig. — 2. Das Verhalten des lichtelektrischen Stroms im Hochfrequenzfeld wird im Bereich von $0 \cdots 3 \cdot 10^7$ H untersucht. Aufbauend auf den Ergebnissen von 1. wird eine Meßmethode entwickelt, um das Verhalten des lichtelektrischen Stroms in diesem Bereich zu klären. Dabei werden die bei sehr schnellen Schwingungen stets ein Moment der Unsicherheit bedeutenden Ersatzschaltungen durch thermische Kompensation vermieden. — 3. Die untersuchten lichtelektrischen Ströme zeigen im Hochfrequenzfeld ein vollständig anderes Verhalten als die Dunkelströme. Abhängigkeit des Lichtstroms von Intensität und Lichtart wird im Hochfrequenzfeld untersucht und mit dem Verhalten im Gleichfeld verglichen. — 4. Die Dielektrizitätskonstanten (DK.) von Halbleitern werden durch eine Nullmethode bestimmt. Die untersuchten Halbleiter haben ein Leitvermögen von $0{,}5 \cdot 10^{-3} \cdots 10^{-7}\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$. Der untersuchte Stoff zeigt einen Gang der DK. mit der Leitfähigkeit, die ihrerseits mit dem stöchiometrischen Überschuß gekoppelt ist. — 5. Vergleich mit theoretischen Überlegungen.

Das Verhalten zusammengesetzter Photokathoden des K, Rb und Cs im Ultravioletten

Von Werner Kluge, Berlin

(Mitteilung aus dem Laboratorium der AEG-Röhrenfabrik Berlin)

Mit 4 Abbildungen im Text

Inhalt. Besprechung der bis jetzt bekannten Messungen. — Forderung nach Ausdehnung ins kurzwellige Ultraviolett. — Gegenüberstellung von metallischer und halbleitender Oberfläche. — Meßergebnisse (Beispiele).

Die experimentellen Untersuchungen am äußeren lichtelektrischen Effekt haben sich in den letzten Jahren im hohen Maße den sogenannten zusammengesetzten Photokathoden zugewandt. Von diesen stehen wiederum die Alkali-Photokathoden mit Oxydzwischenschicht im Vordergrunde. Im Schrifttum findet man vorwiegend spektrale Messungen an diesen Kathoden im sichtbaren und ultraroten Spektralbereich. Demgegenüber sind Arbeiten im ultravioletten Gebiet nur in geringem Maße[1]) zu verzeichnen. Sie erstrecken sich dann günstigenfalls etwa bis zur Wellenlänge 250 mμ. Die bisherige Zurückstellung der Messungen im Ultravioletten (UV) war wohl begründet durch die Tatsache, daß man sich vorerst für das sichtbare und ultraroten Spektralgebiet interessierte. Darüber hinaus machte es lange Schwierigkeiten, Zellen mit Quarzfenster so hochvakuumdicht herzustellen, daß sie gleichzeitig einer Wärmebehandlung unterworfen werden konnten. Das letztere ist zur Herstellung zusammengesetzter Photokathoden notwendig.

Es wird nun im folgenden über Messungen berichtet, die sich noch weiter ins ultraviolette Gebiet, etwa bis zur Wellenlänge 225 mμ, erstrecken. Der charakteristische Verlauf der gefundenen Ausbeutekurven deckt sich dabei bis etwa 280 mμ im wesentlichen mit älteren Messungen des Verf. Unterhalb dieser Wellenlänge treten nun bei einer gesteigerten Dichte der Meßpunkte zusätzliche Besonderheiten im Kurvenverlauf hinzu, welche sicherlich Beachtung verdienen. Es wird vermutet, daß man aus diesen nach dem kurzwelligen UV hin ausgedehnten Messungen einen weiteren Einblick in den Zusammenhang zwischen Schichtenstruktur und Emissionsmechanismus der Photoelektronen erhalten kann.

Die zusammengesetzten Alkali-Photokathoden mit Oxydzwischenschicht zeigen eine ganz charakteristische Struktur, die durch die Art ihrer Entstehung bedingt ist (Abb. 1). Der Emissionsmechanismus der Photoelektronen ist demgemäß bei diesen Schichten ein ganz anderer als bei reinen Metallen.

[1]) T. F. Joung u. W. C. Pierce, Journ. opt. Soc. Amer. **21** (1931), 497; W. Kluge, Phys. ZS. **34** (1933), 844; **95** (1935), 734; R. Fleischer u. P. Görlich, Phys. ZS. **35** (1934), 289.

Während beim reinen Metall die Leitungselektronen zur Emission kommen, sind es bei den zusammengesetzten Photokathoden vorwiegend, jedenfalls im Sichtbaren und Ultraroten, die Valenzelektronen, die an den an der unmittelbaren Oberfläche adsorbierten Atomen durch Photoionisation frei werden und dann die Oberfläche verlassen. Die zurückbleibenden adsorbierten Ionen ergänzen die fehlenden Elektronen durch Leitungselektronen, die aus dem Trägermetall stammen, und durch das elektrische Feld der adsorbierten Ionen herangezogen werden.

Die an der unmittelbaren Oberfläche adsorbierten Alkaliatome bilden im Sinne von Gudden u. Pohl[2]) und Fleischmann[3]) die Zentren des selektiven Photoeffektes, wie er im sichtbaren bzw. ultraroten Spektralbereich beobachtet wird. Diese oberflächlich adsorbierten Atome sind vorzugsweise an sogenannten aktiven Stellen adsorbiert. Sie werden durch das Feld des jeweils darunter liegenden

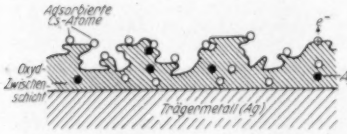


Abb. 1. Strukturschema einer zusammengesetzten Alkali-Photokathode: Silber—Oxydzwischenschicht-adsorbiertes Alkalimetall ($Ag-M_2O-M$, M = Alkalimetall)

negativen Ions des Ionengitters polarisiert, so daß z. B. im Fall des Caesiums die Ionisierungsarbeit des freien Atoms von 3,9 eV auf etwa 1 eV sinkt, wenn es adsorbiert ist. Demzufolge liegt die rote Grenze solcher Schichten im Ultraroten bei etwa 1200 mμ.

Die Zwischenschicht besteht aus einer Alkalioxydschicht, in der das Alkalimetall und das Trägermetall in einer nicht restlos bekannten, wahrscheinlich atomaren Verteilung, eingelagert sind. Sicher ist jedoch, daß beide Anteile vorhanden sind.

Derartige Schichten erhält man bekanntlich, wenn man ein Alkali-Metall, z. B. Cs, auf eine oxydierte Silberunterlage aufbringt und einer Wärmebehandlung unterwirft. Es sei beiläufig bemerkt, daß das auf diese Weise in der Zwischenschicht eingelagerte atomar verteilte Silber wesentlich für das Zustandekommen eines stark ausgeprägten selektiven Photoeffektes im Ultraroten ist[4]). Die spektralen Ausbeutekurven, die man an solchen Schichten im Sichtbaren und Ultraroten beobachtet, sind bekannt und wiederholt von verschiedensten Seiten veröffentlicht worden. Im Ultravioletten konnten hierauf noch 2 Banden gefunden werden, die im Bereich von 350 bis 380 mμ, bzw. von 290 ··· 300 mμ liegen. Diese beiden Banden sind an den zusammengesetzten Photokathoden des Rb und Cs auch von de Boer und Mitarbeitern[5]) und von Fleischer und Görlich[6]) bestätigt worden. Eine genaue Erklärung für das Zustandekommen dieser beiden Banden konnte bisher noch nicht erbracht werden. Man ist aber geneigt, die UV-Banden aus verschiedenen Gründen auf andere Emissionszentren in der Schicht zurückzuführen als die jeweils langwellige Bande im Sichtbaren bzw. Ultraroten.

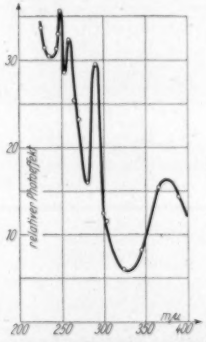


Abb. 2. Relative spektrale Ausbeutekurve einer Photokathode $Ag-K_2O-K$ (Charakteristisches Beispiel)

In Abb. 2 ist nun die neuerdings gemessene spektrale Ausbeutekurve einer zusammengesetzten Kaliumkathode $Ag-K_2O-K$ im Ultravioletten wiedergegeben. Das sichtbare Gebiet scheidet bei dieser Darstellung als bekannt aus. Neben den bereits erwähnten und bekannten beiden Banden bei 370 mμ und 290 mμ werden unterhalb von 280 mμ weitere Banden beobachtet. Es zeigt sich, daß der bandenartige Charakter der Ausbeutekurve auch in diesem Spektralgebiet erhalten bleibt, und daß sich noch kein normaler Photoeffekt einstellt. Diese Banden sind reproduzierbar. Es konnten allerdings an einigen Versuchsexemplaren Schwankungen in der relativen Intensitätsverteilung der Banden untereinander beobachtet werden. Die Wiederholung der Messung nach längerer Zeit und bei anderer Ausleuchtung der Photokathode führt aber in der Regel zu einem ähnlichen, charakteristischen Kurvenverlauf. An zusammengesetzten Photokathoden des Rubidiums (Abb. 3) und Caesiums (Abb. 4) wurden ganz ähnliche Ergebnisse erzielt. Hier wurden

[2]) B. Gudden u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **34** (1925), 245.
[3]) R. Fleischmann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. (1931), 252.
[4]) W. Kluge, ZS. f. Phys. **95** (1935), 734.
[5]) J. H. de Boer, Elektronenemission u. Adsorptionserscheinungen, Leipzig (1937), S. 258.
[6]) R. Fleischer u. P. Görlich, a. a. O.

unterhalb von 300 mμ etwa 4···5 Einzelbanden festgestellt. Dieser Reichtum an Banden wurde an einer ganzen Reihe von weiteren Versuchsexemplaren gefunden. Bei näherer Betrachtung der Ausbeutekurven ergibt sich, daß nach den bisherigen Messungen die Anzahl der Banden, die an den einzelnen Kathoden im Bereich von 300···225 mμ gemessen wurden, mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalles zuzunehmen scheint (vgl. Abb. 2 mit 3

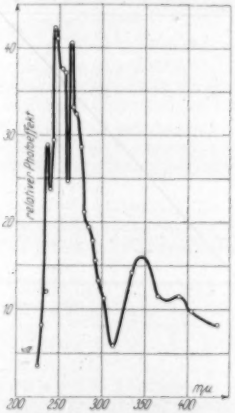


Abb. 3. Relative spektrale Ausbeutekurve einer Photokathode Ag–Rb_2O–Rb (Charakteristisches Beispiel)

und 4). Aus dieser Beobachtung ergäbe sich weiter, daß der mittlere Energieabstand der Banden mit steigendem Atomgewicht fällt. Die gefundene Bandenfolge zeigt bisher noch kein einheitliches Verhalten. Es ist weder eine einheitliche Konvergenz noch eine einheitliche Divergenz der Banden nach kurzen Wellen zu festzustellen. Die Zellen wurden alle mit den Linien des Quecksilberlichtbogens gemessen. Dabei wurde zum Teil mit einer spektral geeichten Lithiumzelle verglichen (Abb. 2), zum Teil wurde die Intensität der Hg-Linien unmittelbar vor und nach der Messung des Photoeffektes direkt mit einem Vakuumthermoelement nach Hase[7]) photometriert (Abb. 3 und 4). Diese Meßmethode ist als die genaueste anzusprechen. Zur spektralen Zerlegung diente ein Quarzdoppelmonochromator nach Halle-Neubauer neuester Bauart. Es ist geplant, die bisher ausgeführten Messungen mit noch dichterer Punktfolge zu wiederholen, um alle möglicherweise noch vorhandenen Banden mit zu erfassen. Dann sollte der Vergleich der Kathoden untereinander sowie die Deutung der Bandenstruktur in diesem Spektralbereich erleichtert werden.

[7]) R. Hase, Pyrowerk Hannover.

An reinen Metallen wird bekanntlich ein normaler Photoeffekt beobachtet, d. h. ein stetiger Anstieg der Ausbeute in Richtung kurzer Wellen. Bei den hier in Frage stehenden zusammengesetzten Photokathoden liegen nun keine rein metallischen Oberflächenschichten vor, sondern solche von halbleitendem Charakter. Man sollte schon aus diesem Grunde keinen normalen Photoeffekt erwarten können. Der Halbleiter wird gebildet durch das jeweilige Alkalioxyd, dessen Gitter durch eingebaute Alkaliatome und Silberatome gestört ist. Es wird nun vermutet, daß die gefundenen lichtelektrischen

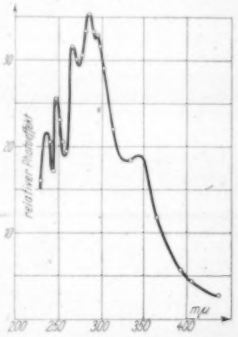


Abb. 4. Relative spektrale Ausbeutekurve einer Photokathode Ag–Cs_2O–Cs (Charakteristisches Beispiel)

UV-Banden mit einer entsprechenden optischen Absorption der oben geschilderten Oxydzwischenschicht in Zusammenhang gebracht werden können. Sicher ist jedenfalls heute schon, daß die Zentren dieser UV-Banden nichts gemeinsam haben mit jenen Zentren, die das Auftreten des selektiven Photoeffektes im Sichtbaren bzw. Ultraroten veranlassen. Das geht auch aus der Tatsache hervor, daß man bei spurenweiser Einwirkung von Sauerstoff auf eine Photokathode Ag–Cs_2O–Cs das langwellige Ultrarotmaximum zum Verschwinden bringen kann. (Das oberflächlich adsorbierte Alkalimetall wird dabei oxydiert, so daß die optische Absorptionsbande dieses adsorbierten Cäsiums verschwinden muß.) Die kurzwelligen Banden im UV bleiben indessen erhalten[8]). Sie verschwinden erst nach längerer und stärkerer Sauerstoffeinwirkung[9]). Die Photoelektronen der UV-Banden stammen demzufolge nicht aus der unmittelbaren Oberfläche, im Gegensatz zu denen des Ultrarotmaximums. Man kann also vorläufig nicht mehr sagen, als daß der Sauerstoff bzw. das Oxyd der Zwischenschicht für die Entstehung der

[8]) W. Kluge, ZS. f. Phys. **98** (1935), 691.
[9]) M. de Boer, a. a. O., S. 258.

Banden im UV von ausschlaggebender Bedeutung sein muß. Daß die Photoelektronen der UV-Banden aus tieferen Schichten, jedenfalls nicht aus der unmittelbaren Oberfläche, stammen müssen, geht auch aus Messungen über die Geschwindigkeitsverteilung der Photoelektronen hervor, die von Pjatnitzky und Timofeew[10]) an solchen Schichten ausgeführt worden sind.

Aus neueren Mitteilungen von Suhrmann[11]) geht hervor, daß zusammengesetzte Photokathoden anderer Bauart im UV ebenfalls keinen normalen Photoeffekt, sondern eine Ausbeutekurve mit Bandenstruktur zeigen. Er untersuchte die lichtelektrische Ausbeute von K-Anthrazen-K-Schichten und Na-Anthrazen-Na-Schichten. Diese Photokathoden enthalten als Zwischenschicht Anthrazen, als disperse Phase Natrium oder Kalium. Das Trägermetall ist das Alkalimetall selbst. Suhrmann findet an diesen Kathoden im Bereich von 380···280 mμ bzw. 360···260 mμ eine Folge von 3 Banden. Er erklärt, daß diese „kurzwelligen" Banden dem Anthrazen eigentümlich sind, und daß die Zwischensubstanz bei der Absorption der Lichtenergie und ihrer Umwandlung in Elektronenenergie eine ausschlaggebende Rolle spielen kann.

Schließlich soll nicht unerwähnt bleiben, daß de Boer[12]) und Mitarbeiter an CaF_2-Cs-Schichten Lichtabsorptionsspektren gemessen haben, die im Ultravioletten unterhalb von 300 mμ eine Folge von Banden aufweisen und ihrer Erscheinung nach mit den lichtelektrisch gemessenen UV-Banden an zusammengesetzten Photokathoden verwandt sein können.

Bei der Herstellung der Versuchszellen und der Durchführung der spektralen Messungen haben mich die Herren Otto Beyer und Georg Kramm in verdienstvoller Weise unterstützt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Zusammenfassung

Die Gesamtergebnisse der bis jetzt angestellten Messungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Unterhalb der Wellenlänge 300 mμ wird an zusammengesetzten Photokathoden mit Oxydzwischenschicht kein normaler Photoeffekt beobachtet. Die Ausbeutekurve hat vielmehr eine bandenartige Struktur.

2. Es wird vorgeschlagen, diese Banden als lichtelektrisch ausgemessenes Absorptionsspektrum der jeweiligen Oxyde auszufassen, deren Gitter durch eingebaute Alkaliatome und Silberatome gestört sind.

[10]) A. J. Pjatnitzki u. P. W. Timofeew, Phys. ZS. Sowj. **9** (1936), 187.
[11]) R. Suhrmann, ZS. f. Elektrochem. **44** (1938), 478.
[12]) J. H. de Boer, J. F. H. Custers u. C. J. Dippel, Physica **1** (1934), 935.

(Eingegangen am 15. Oktober 1938)

Zur Wirkungsweise zusammengesetzter Photokathoden

Von Horst Teichmann, Dresden

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Dresden)

Mit 3 Abbildungen im Text

Inhalt. Problemstellung. Auffassungen über den Aufbau zusammengesetzter Photokathoden. Mitteilung von Messungen eines Halbleiterphotoeffektes an Photokathoden solcher Beschaffenheit. Zusammenfassung.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich darauf hingewiesen, daß die elektrischen Eigenschaften zusammengesetzter Photokathoden eine einheitliche Erklärung erfahren, wenn man berücksichtigt, daß die Zwischenschichten solcher Photokathoden in ihrem Verhalten elektronischen Halbleitern ähneln. Dann darf man annehmen, daß zwischen den verschiedenen Schichten der Photokathode Grenzflächeneffekte auftreten können. Diese Auffassung ist inzwischen durch Arbeiten von P. Görlich[2]) und H. Teichmann[3])[4]) gestützt worden.

Im einzelnen liegen dieser schematischen Arbeitshypothese nach den derzeitigen Auffassungen[5]) über das elektrische Verhalten von Halbleitern meines Erachtens folgende Elementarvorgänge zugrunde:

Auf dem Trägermetall befindet sich die halbleitende Zwischenschicht, an deren Oberfläche — und zu einem geringen Bruchteil auch im Inneren — Alkaliatome adsorbiert sind (Abb. 1). Eine Bestrahlung einer solchen Photokathode führt zur Photoionisation der Alkaliatome, die durch lichtelektrische Elementarakte Elektronen abgeben,

Abb. 1. Schema des Aufbaues einer zusammengesetzten Photokathode

welche die Oberfläche verlassen und den äußeren Effekt bilden. Dieser Elektronenstrom wird um so stärker sein, je rascher die eines Elektrons beraubten Alkaliatomrümpfe (Ionen) durch Einfangen eines anderen Elektrons zum Atom rekombinieren und so wieder bereit sind, jenes in einem neuen lichtelektrischen Elementarakt abzugeben.

Diese Elektronennachlieferung vermittelt die Zwischenschicht. In dieser werden ebenfalls Elek-

[1]) H. Teichmann, Ann. d. Phys. (5) **5** (1932), 649.
[2]) P. Görlich, Naturwissensch. **22** (1934), 11.
[3]) H. Teichmann, Phil. Mag. **25** (1938), 269.
[4]) H. Teichmann, ZS. f. Elektrochem. **44** (1938), 602.
[5]) J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen. Leipzig (1937). S. 250ff.

tronen ausgelöst, die wir in der üblichen Bezeichnungsweise dem inneren Photoeffekt zuzuschreiben haben. Es sei dabei die Frage offengelassen, ob diese Elektronen Gitterbausteinen des Halbleiters selbst oder eingebauten Störstellen (adsorbierten Alkaliatomen) entstammen. Auf jeden Fall werden sehr viele solcher Elektronen in der Nähe der Oberfläche ausgelöst werden, wenn die Bestrahlung mit Licht solcher Wellenlängen erfolgt, für welche die optische Absorption der Zwischenschicht hohe Werte annimmt. Bei geringer Lichtabsorption hingegen wird die Konzentration dieser im Inneren ausgelösten Elektronen in der Nähe der Grenzfläche zum Trägermetall größer sein.

Im ersten Falle wird mithin den absorbierten Alkaliatomrümpfen die Rekombination erleichtert, im zweiten erschwert. Wir dürfen daher im ersten Falle eine größere Anzahl lichtelektrischer Elementarakte und damit eine vermehrte äußere Photoelektronenemission erwarten als im zweiten, und können damit die selektiven Maxima und Minima des äußeren Effektes zusammengesetzter Photokathoden erklären.

Eine Stützung dieser Auffassung ist von Versuchen zu erwarten, bei welchen der äußere Effekt und die Lage der Elektronenkonzentration im Inneren der Zwischenschicht an ein und derselben Photokathode gemessen werden kann.

Hinweise darauf, wie solche Messungen auszuführen sind, gibt die von mir früher[1]) entwickelte Arbeitshypothese, die wir jetzt umgekehrt als eine geeignete Schematisierung der oben beschriebenen Einzelvorgänge auffassen dürfen. Danach läßt sich die Lage der stärksten Elektronenkonzentration in der Zwischenschicht durch Messung des Halbleiter-Photoeffektes zwischen Oberflächenschicht und Trägermetall der Photokathode feststellen. Im ersten der oben erörterten beiden Fälle tritt ein Halbleiter-Photoeffekt ein, den wir nach W. Schottky als Sperrschicht-Vorderwandeffekt bezeichnen müssen, während im zweiten Falle ein Hinterwandeffekt beobachtet wird. Bei Veränderung der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes muß mithin ein Vorzeichenwechsel des Halbleiterphotoeffektes beobachtet werden, wenn man von Gebieten großen optischen Absorptionsvermögens der halbleitenden Zwischenschicht zu solchen geringen Asorptionsvermögens fortschreitet und umgekehrt. Über solche Versuche an einer $Cs–CsO_2–Ag$-Photokathode im Spektralbereich von 600···900 mμ ist von mir auf der Bunsentagung 1938 berichtet worden[4]). In Abb. 2 und Abb. 3 sind die Ergebnisse von neuen Messungen an einer $Cs–CsO_2–Ag$-Photokathode im Spektralbereich von 350···900 mμ sowie Untersuchungen an einer $K–(K_2O)Al_2O_3–Al$-Schicht[5]) im gleichen Spektralgebiet dargestellt.

[5]) (K_2O) soll darauf hinweisen, daß höchstwahrscheinlich Kaliumoxyd im Al_2O_3 eingebettet ist.

Schichten diesen Typs zeigen dichroitische Reflexion in Übereinstimmung mit Beobachtungen von R. Fleischmann[7]). Wegen der Kleinheit der Effekte wurde auch hier wieder die bereits früher[4]) skizzierte Integralmethode zur Messung der spektralen Ausbeuteverteilung verwendet, die sich im Prinzip mit einem von R. Mecke und F. Rose[8]) angegebenen Verfahren deckt.

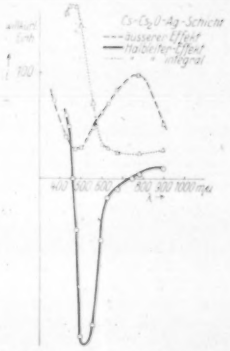


Abb. 2. Spektrale Ausbeuteverteilung von Photoeffekten an einer $Cs–Cs_2O–Ag$-Schicht

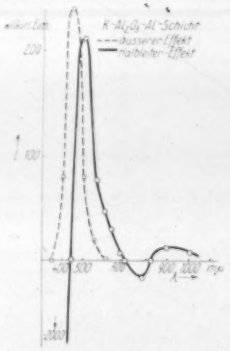


Abb. 3. Spektrale Ausbeuteverteilung von Photoeffekten an einer $K–(K_2O)Al_2O_3–Al$-Schicht

Beide Meßreihen zeigen, daß in der Tat überall dort ein Vorderwand-Halbleiterphotoeffekt auftritt, wo der äußere Effekt ein Maximum zeigt,

[7]) R. Fleischmann, Naturwissensch. **82** (1927), 75; Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (1931), 252.

[8]) R. Mecke u. F. Rose, ZS. f. techn. Phys. **18** (1937), 390.

während an Stellen eines Minimums ein Hinterwandeffekt beobachtet wird. Die von mir entwickelten Vorstellungen über die Wirkungsweise zusammengesetzter Photokathoden erfahren damit eine weitere Stütze. Der Helmholtz-Gesellschaft danke ich für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Zusammenfassung

Früher ist darauf hingewiesen worden, daß die Zwischenschichten von zusammengesetzten Photokathoden in Photozellen in ihrem Verhalten elektronischen Halbleitern ähneln, so daß zwischen den einzelnen Schichten der Photokathode Halbleiterphotoeffekte auftreten können. An K–Se–Fe-Kathoden, sowie an Cs–Cs_2O–Ag-Schichten konnte diese Erscheinung beobachtet werden. Es werden neue Messungen an Cs–Cs_2O–Ag-Schichten sowie Untersuchungen an K-$(K_2O)Al_2O_3$-Al-Photokathoden mitgeteilt, welche die früher entwickelte Arbeitshypothese stützen und einen Einblick in die Wirkungsweise zusammengesetzter Photokathoden hinsichtlich Lage und Größe des spektralen Maximums der Ausbeute des äußeren Photoeffektes an diesen Kathoden gewähren.

(Eingegangen am 3. Oktober 1938)

Einige Versuche zur Sekundärelektronen-Emission

Von R. Kollath, Berlin-Reinickendorf-Ost

(Mitteilung aus dem Forschungs-Institut der AEG)

Mit 6 Abbildungen im Text

Inhalt. Allgemeines zur Sekundärelektronen-Emission. — Die bisher übliche und die neu entwickelte oszillographische Methode zur Gewinnung der Ausbeutekurve. — Vorführung von drei Versuchen aus dem Gebiet der Sekundärelektronen-Emission mit dem AEG-Projektionsoszillographen.

Die Sekundärelektronen-Emission ist in den letzten Jahren Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Es dürfte deshalb von Interesse sein, einige Demonstrationsversuche aus diesem Gebiet vorzuführen. Darüber hinaus eignet sich aber auch die Sekundärelektronen-Emission für solche Demonstrationen, weil sich die Grundtatsachen dieser Erscheinung, bei aller Schwierigkeit in den Einzelfragen, auch einem größeren, diesen Dingen fernerstehenden Hörerkreis in kurzer Zeit soweit erklären lassen, als es für das Verständnis der folgenden Versuche notwendig ist.

Wenn ein Strahl freier Elektronen auf eine Metallplatte fällt, werden die Elektronen von der Platte nicht zu 100 v. H. absorbiert, sondern es gehen von der Auftreffstelle wiederum Elektronen aus. Diese sind nur zu einem ganz geringen Teil reflektierte Primärelektronen; in zahlenmäßig ganz überwiegendem Maße handelt es sich vielmehr um andere, im Metall ausgelöste Elektronen, die sogenannten Sekundärelektronen, die sich durch ihr charakteristisches Verhalten von den Primärelektronen deutlich unterscheiden. Um die Zahl der austretenden Sekundärelektronen zu bestimmen, legen wir um die sekundärstrahlende Platte *Pl* (vgl. Abb. 1) einen Faraday-Käfig *K* herum, der mit einer Öffnung für den Eintritt der Primärelektronen versehen ist und von dem Primärelektronenstrahl nicht unmittelbar getroffen werden kann. Wird *K* ein positives Potential gegenüber *Pl* erteilt, so werden die an *Pl* ausgelösten Sekundärelektronen nach *K* laufen, bei genügend hohem positiven Potential an *K* (erfahrungsgemäß reichen 20···30 V

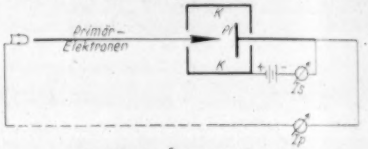


Abb. 1. Messung der Sekundär- und der Primärelektronenmenge (schematisch)

aus) werden alle Sekundärelektronen nach *K* gezogen. Der von *K* abfließende Strom J_s gibt also die an der Platte ausgelöste Zahl von Sekundärelektronen an. Die Sekundärelektronenmenge hängt natürlich von der Zahl von Primärelektronen ab, die auf die Platte auftreffen; diese Primärelektronenzahl läßt sich mit der gleichen Anordnung auf einfache Weise bestimmen: Der Rückstrom J_p von der Meßeinrichtung (bestehend aus Käfig und Platte) zur Elektronenquelle (Glühdraht) gibt diese Primärelektronenzahl an, ganz unabhängig davon, was in dem aus Käfig und Platte gebildeten System selbst geschieht. Bilden wir jetzt den Quotienten J_s/J_p, beziehen wir also die Sekundärelektronenmenge immer auf die gleiche Primärelektronenmenge, so ist der Quotient, die sogenannte Ausbeute, unabhängig von der Zahl der Primärelektronen und stellt eine Oberflächeneigenschaft der untersuchten Platte dar. Die Ausbeute ist eine Funktion verschiedener Faktoren; hier soll speziell die Abhängigkeit der Ausbeute von der Energie der Primärelektronen betrachtet werden. Als Beispiel ist in Abb. 2 die Ausbeutekurve des Nickels wiedergegeben: mit steigender Energie der Primärelektronen steigt die Ausbeute an und überschreitet bei einigen 100 V ein Maximum. Diesen charakteristischen Kurvenverlauf zeigen die Ausbeutekurven aller bisher untersuchten Stoffe; Unterschiede bestehen bezüglich der Lage und Höhe des Maximums.

Die Ausbeutekurve wird im allgemeinen in der Weise aufgenommen, daß eine bestimmte Energie der Primärelektronen fest eingestellt und dann J_s und J_p gemessen werden; der Quotient J_s/J_p ergibt den zu dieser Primärenergie gehörenden Ausbeutewert. Es wird dann eine andere Primärelektronen-

energie fest eingestellt, wiederum J_s und J_p gemessen, hiermit ein zweiter Punkt der Ausbeutekurve gewonnen usw. Es kommt nun vor, daß sich die Ausbeutekurve zeitlich ändert. In diesem Fall nimmt die oben skizzierte Festlegung der Ausbeutekurve aus einzelnen Punkten oft eine zu lange Zeit in Anspruch, so daß man sich mit der zeitlichen Verfolgung nur eines Punktes der Ausbeutekurve begnügen muß. Dabei können Änderungen in der gesamten Kurvenform und auch in der Lage des

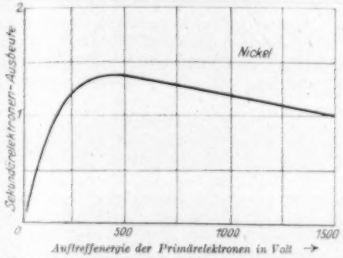


Abb. 2. Beispiel für den Verlauf der Sekundärelektronenausbeute als Funktion der Energie der Primärelektronen

Maximums der Beobachtung entgehen. Es ist also wünschenswert, jederzeit die gesamte Ausbeutekurve mit einem Schlage aufnehmen zu können. Zu diesem Zweck wurde bei uns im Forschungs-Institut der AEG von Herrn Dr. H. Mahl eine oszillographische Methode ausgearbeitet, die diese Bedingungen erfüllt und darüber hinaus eine dauernde visuelle Beobachtung der gesamten Ausbeutekurve und ihrer zeitlichen Veränderungen gestattet. Eine ausführliche Beschreibung der Methode wird gleichzeitig mit ersten Anwendungen

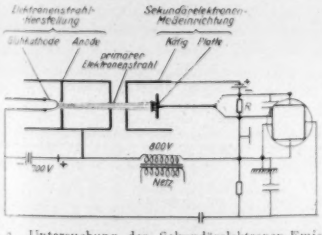


Abb. 3. Untersuchung der Sekundärelektronen-Emission mit dem Elektronenstrahloszillographen. Aufbau und Schaltung (schematisch)

(Untersuchung von Alkaliaufdampfschichten) demnächst veröffentlicht werden, hier sollen nur einige kurze Erläuterungen gegeben werden, soweit sie zum Verständnis des Folgenden notwendig sind (Abb. 3). Der Sekundärelektronenstrom vom Käfig K wird nicht unmittelbar gemessen, sondern durch einen Hochohmwiderstand R zur Erde abgeleitet, und der an den Enden des Hochohmwiderstandes entstehende Spannungsabfall auf die Meßplatten eines Elektronenstrahloszillographen gegeben. Im allgemeinen ist hierbei die sekundärstrahlende Platte direkt mit Erde verbunden; will man aber den Primärelektronenstrom mit dem Sekundärelektronenstrom vergleichen, so wird auch der Strom von der Platte durch den Hochohmwiderstand geleitet (in Abb. 3 gestrichelte Schaltung). Die Auftreffenergie der Primärelektronen wird mit Hilfe eines Transformators und einer Anodenvorspannung zwischen 0 und 1500 V variiert und gleichzeitig ein Teil von ihr auf die Ablenkplatten des Elektronenstrahloszillographen gegeben. Das auf diesem Wege erhaltene Oszillogramm (Abb. 4a) hat folgenden Charakter: Der Sekundärelektronenstrom bleibt Null, solange die Kathode auf positiver Spannung gegenüber der Meßeinrichtung liegt, weil in diesem Bereich auch keine Primärelektronen in die Meßeinrichtung gelangen. Mit steigender negativer

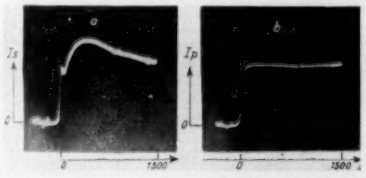


Abb. 4. Oszillogramm des a) Sekundärelektronenstroms, b) Primärelektronenstroms an einer Nickelfläche

Spannung des Glühdrahtes gegenüber der Meßeinrichtung, d. h. mit steigender Auftreffenergie der Primärelektronen steigt dann der Sekundärelektronenstrom schnell an und überschreitet bei einigen 100 V ein Maximum, ganz ähnlich wie in Abb. 2 am Beispiel des Nickels gezeigt wurde[1]). Beim Umschalten auf die Primärelektronenmenge ergibt sich ein Oszillogramm von der in Abb. 4b dargestellten Art. Da die Primärelektronenmenge über den gesamten Bereich der Auftreffenergie praktisch konstant ist, stellt die Sekundärelektronenkurve in Abb. 4a gleichzeitig die Ausbeutekurve dar, die Absolutwerte der Ordinaten ergeben sich durch Vergleich von Abb. 4a und 4b: Bei gleicher Höhe von Primär- und Sekundärelektronenstrom ist die Ausbeute gleich 1. Erheblich bequemer wäre es natürlich, mit einem Zweistrahloszillographen zu arbeiten, bei dem Primär- und Sekundärelektronenstrom gleichzeitig geschrieben werden und somit

[1]) Die im Kurvenanstieg auftretende Zacke hat mit Sekundäremission nichts zu tun, sondern hängt mit speziellen geometrischen Eigenschaften dieser Demonstrationsröhre zusammen.

unmittelbar ohne jede Umschaltung dauernd vergleichbar sind; diese Form der Methode wird auch in Laboratoriumsversuchen verwendet.

Es werden dann mit einem Projektionsoszillographen drei Versuche vorgeführt, die die praktische Brauchbarkeit der beschriebenen oszillographischen Methode zeigen sollen. Im Versuch 1 wird bei gleichzeitiger Beobachtung der Sekundäremissionskurve im Oszillogramm auf die sekundärstrahlende Platte Beryllium aufgedampft. Das Beryllium wird in einer Wolframwendel bis zur Verdampfung erhitzt, die Anordnung dieser Wolframwendel in der Versuchsröhre ist aus Abb. 5 zu entnehmen. Beim Aufdampfen von Beryllium nimmt die Sekundärelektronenausbeute stark ab und fällt schließlich in ihrem gesamten Verlauf auf Werte weit unter 1.

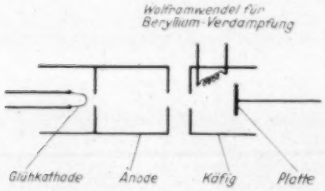


Abb. 5. Sekundäremission von aufgedampftem Beryllium. Anordnung der Verdampfungsvorrichtung (schematisch)

Es soll in diesem Zusammenhang nicht näher darauf eingegangen werden, ob es sich bei diesen kleinen Ausbeutewerten um eine spezifische Eigenschaft des Berylliums handelt, oder ob die Form, in der sich das Beryllium niederschlägt, eine Rolle spielt. — Die Versuche 2 und 3 behandeln den Einfluß der Temperatur auf die Sekundärelektronen-Emission.

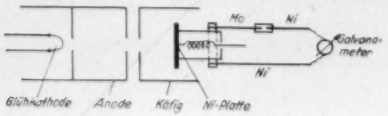


Abb. 6. Anordnung zur Untersuchung der Sekundäremission von reinem Nickel als Funktion der Temperatur (schematisch)

Zunächst wird im Versuch 2 festgestellt, daß die Sekundäremission einer reinen Metallplatte (im vorliegenden Falle Nickel) sich auch bei Erhitzung auf helle Rotglut nicht merklich ändert (Versuchsanordnung in Abb. 6). Diese Unabhängigkeit der Sekundäremission von der Temperatur wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Sekundärelektronen bei ihrer Auslösung durch die Primärelektronen im Metall eine verhältnismäßig große Energie (durchschnittlich einige V) auf ihren Weg mitbekommen. Für die Anzahl der herauskommenden Sekundärelektronen ist es demgegenüber gleichgültig, ob die Energie der Elektronen im Metall vor dem Auslösungsvorgang infolge der Erwärmung des Metalls einige zehntel V höher lag oder nicht. — Im Versuch 3 wird dann mit ähnlicher Anordnung wie in Versuch 2 die im Versuch 1 hergestellte Berylliumaufdampfschicht bis auf helle Rotglut erwärmt. Das Oszillogramm zeigt bei dieser Erwärmung eine starke Zunahme der Sekundärelektronenausbeute der Berylliumaufdampfschicht, die nach dem Wiedererkalten der Schicht bestehen bleibt. Da ein primärer Einfluß der Temperatur nach dem Ergebnis von Versuch 2 nicht vorliegen kann (ein solcher primärer Einfluß müßte auch reversibel sein, was in Versuch 3 nicht der Fall ist), bewirkt offenbar die Erwärmung der Berylliumaufdampfschicht eine bleibende Änderung in der Zusammensetzung dieser Schicht, die ihrerseits eine starke Erhöhung der Sekundäremission zur Folge hat. Eine Diskussion darüber, welcher Art diese Veränderungen in der Schicht sind, gehört nicht mehr in den Rahmen dieses Vortrages, der nur die Demonstration dieser Erscheinung zum Ziel hatte.

Herrn Dr. E. Steudel, der mit mir zusammen die Demonstrationsversuche aufgebaut und vorgeführt hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Zusammenfassung

1. Es wird über eine im AEG-Forschungs-Institut ausgearbeitete oszillographische Methode berichtet, die bei Sekundäremissionsuntersuchungen die gesamte Ausbeutekurve jederzeit mit einem Schlage aufzunehmen und außerdem zeitliche Veränderungen der Ausbeutekurve dauernd visuell zu beobachten gestattet.

2. Mit dem AEG-Projektionsoszillographen werden nach dieser Methode drei Demonstrationsversuche durchgeführt, die die Verkleinerung der Sekundäremission durch Aufdampfen von Beryllium sowie den Einfluß der Temperatur auf Schichten aus kompaktem Nickel und aufgedampftem Beryllium betreffen.

(Eingegangen am 5. Oktober 1938)

Aussprache

W. Grotrian, Potsdam: Kann das Beryllium bei den angewandten Temperaturen schon wieder verdampfen?

R. Kollath, Berlin: Bei den hier angewandten Temperaturen nur in so geringem Maße, daß es hier nicht in Betracht kommt; Beryllium verdampft mit merklicher Geschwindigkeit erst bei Temperaturen von 1100 ··· 1200° C, Temperaturen, die auch für die Verdampfung in der Wolframwendel im Versuch 1 aufgewendet werden mußten.

Über Elektroneninterferenzen

Von H. Boochs, Köln

(Mitteilung des Physikalischen Instituts der Universität Köln)

Es wird über Untersuchungen mit einer Elektronenbeugungskamera vergrößerter Meßgenauigkeit berichtet. Die vergrößerte Genauigkeit wurde erreicht einerseits durch Vergrößerung der Abstände — zwei Blenden von je 0,1 mm Durchmesser in 30 cm Abstand und 50 cm Abstand der Photoplatte vom Präparat — anderseits durch eine genaue Kontrolle der Spannung nach der Kompensationsmethode. Außerdem wurden die Aufnahmen noch mit einem Zeissschen Registrierphotometer durchphotometriert.

Die genaue Ausmessung einer größeren Zahl von Debye-Scherrer-Aufnahmen von Gold und Nickel erbrachte ein zunächst überraschendes Ergebnis: während alle übrigen Interferenzringe zu der gleichen Gitterkonstante führten, lieferte der (200) Ring stets einen um etwa 3 v. T. zu großen Wert. Die photometrische Untersuchung dieses Effekts hat gezeigt, daß die Verschiebung des Linienschwerpunktes durch eine teilweise Überlagerung des (200) und (111) Ringes verursacht wird, obwohl bei visueller Betrachtung die Ringe sehr scharf erscheinen.

Es wurde zunächst der Geschwindigkeitsverlust von Elektronen beim Durchgang durch dünne Folien gemessen. Vor kurzem hat nämlich J. J. Trillat und A. Hautot die Behauptung aufgestellt, daß an Folien unter 2 μ Dicke kein Geschwindigkeitsverlust eintritt, wenn man die in der Primärstrahlrichtung verlaufenden Elektronen betrachtet. Da diese Frage in verschiedener Hinsicht von Bedeutung ist, habe ich sie mit der oben beschriebenen Anordnung genau untersucht. Das Ergebnis der Messungen ist in der folgenden Zahlentafel 1 zusammengestellt.

Zahlentafel 1

Geschwindigkeitsverlust von Elektronen

Dicke der Folie in μ	Geschwindigkeit der Elektronen in cm s^{-1}	Geschwindigkeitsverlust in v. H.	Whiddingtonsche Konstante
	a) in Aluminium		
0,8	$1{,}259 \cdot 10^{10}$ (etwa 50 kV)	0,8	$10{,}1 \cdot 10^{42}$
1,6	$1{,}259 \cdot 10^{10}$	1,85	$11{,}6 \cdot 10^{42}$
0,8	$1{,}053 \cdot 10^{10}$ (etwa 34 kV)	1,6	$9{,}9 \cdot 10^{42}$
1,6	$1{,}053 \cdot 10^{10}$	3,7	$11{,}2 \cdot 10^{42}$
	b) in Glimmer		
3,26	$1{,}213 \cdot 10^{10}$	3,8	$10 \cdot 10^{42}$
1,28	$1{,}254 \cdot 10^{10}$	1,34	$10{,}3 \cdot 10^{42}$
≈ 0,5	$1{,}265 \cdot 10^{10}$	0,3	$10{,}2 \cdot 10^{42}$
1,28	$1{,}051 \cdot 10^{10}$	3,2	$12 \cdot 10^{42}$
1,13	$1{,}051 \cdot 10^{10}$	2,8	$12 \cdot 10^{42}$

Die Größe des Geschwindigkeitsverlustes ist so, wie es nach Messungen an dickeren Schichten zu erwarten war. Bei solchen Elektronen, welche die Absorptionsfolie in einer um 2,5° geneigten Richtung verlassen, wird ein etwas größerer Geschwindigkeitsverlust gefunden als in der Primärstrahlrichtung; der Unterschied ist aber unerheblich (1. v.H. gegenüber 0,8 v. H. bei einer Foliendicke von 0,8 μ Al und 50 kV Elektronen).

Ferner wurde mit dieser Anordnung geprüft, ob die Gitterkonstante in sehr kleinen Kristalliten von derjenigen in großen Kristalliten verschieden ist. Eine erhebliche Verschiedenheit der Gitterkonstanten, die beträchtlich außerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethode liegt, wurde nur beim Nickel gefunden; die hier bei kleinen Kristalliten gefundene Vergrößerung der Netzebenenabstände gegenüber den an großen Kristalliten ermittelten, geht, wie aus der Zahlentafel 2 ersichtlich ist, parallel mit der Zunahme der Halbwertsbreiten der Interferenzen.

Zahlentafel 2

Nickel, kleine Kristallite

Netzebene	$4r$ in mm	d in Å	d für große Kristallite in Å	Abweichung v. T.	Halbwertsbreite in mm	D in Å
(111)	53,02	2,0352	2,0310	+ 2,1	1,32	22
(220)	86,45	1,2486	1,2437	+ 3,9	1,90	15
(311)	100,75	1,0715	1,0607	+ 10,1	2,30	12

Die erste Spalte enthält die Netzebene, die zweite den doppelten Durchmesser der Interferenzringe, die dritte die hieraus berechneten Netzebenenabstände, die vierte zum Vergleich die Netzebenenabstände von großen Kristalliten, die fünfte die Änderung in v. T., die sechste die Halbwertsbreite und die letzte die Teilchengröße.

Bei Goldfolien stimmen bis herunter zu einer Kristallitgröße von 20 Å die Gitterkonstanten innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

Bei einigen Alkalihalogeniden (KCl, NaCl, NaBr, LiCl) wird — im Gegensatz zu den Ergebnissen von J. J. Finch und seinen Mitarbeitern, die mit Elektronenstrahlen Abweichungen bis 6 v. T. gefunden haben — Übereinstimmung der Gitterkonstanten mit den Röntgenwerten bis auf 1,5 v. T. festgestellt. Es werden zwar systematische Abweichungen von 1 bis 1,5 v. T. gefunden, die hier schon außerhalb der Fehlergrenzen liegen; diese sind aber wahrscheinlich nicht durch geringe Korngröße verursacht.

Zusammenfassung

Mit einer Elektronenbeugungskamera vergrößerter Meßgenauigkeit werden Geschwindigkeitsverluste in sehr dünnen Folien und Gitterkonstanten sehr kleiner Kristallite gemessen.

(Eingegangen am 17. November 1938)

Über ein elektronentheoretisches Modell des Supraleiters

Von Heinrich Welker, München

(Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität München)

Mit 3 Abbildungen im Text

Inhalt. Wir behandeln zunächst den Diamagnetismus eines freien Elektronengases in einer von der üblichen Darstellung abweichenden Art und Weise. Durch Hinzufügen einer Annahme über das Energiespektrum der Elektronen im Supraleiter gelingt es dann, die mit der Supraleitung zusammenhängenden Erscheinungen weitgehend zu erklären.

In den letzten Jahren ist das experimentelle Material über Supraleitung so stark angewachsen, daß es jetzt hoffnungsvoll erscheint, die mit der Supraleitung zusammenhängenden Erscheinungen durch die Elektronentheorie der Metalle zu begründen. Erleichtert wird dieses Vorhaben durch eine von F. London geschaffene phänomenologische Theorie[1]), deren zentralen Punkt der sogenannte Meißner-Ochsenfeld-Effekt bildet. Darunter versteht man die Tatsache, daß im Supraleiter stets die magnetische Induktion gleich Null ist. Ebenso wie London, werden auch wir bei der Konstruktion eines elektronentheoretischen Modells des Supraleiters in erster Linie unsere Aufmerksamkeit auf diesen vollständigen Diamagnetismus verlegen[2]).

Die Grundlage für unsere Betrachtungen bildet die Hypothese der freien Elektronen im Metall. Als Vorbereitung zum eigentlichen Problem behandeln wir zuerst die Frage: Weshalb zeigt ein gewöhnliches Elektronengas keinen vollständigen Diamagnetismus, sondern nur den praktisch verschwindenden Landauschen Diamagnetismus? Zur Beantwortung betrachten wir ein in ein endliches Volumen eingesperrtes Elektronengas, um den für die Supraleiter wichtigen Oberflächeneffekten Rechnung tragen zu können.

Aus Gründen der mathematischen Einfachheit wählen wir einen Zylinder vom Halbmesser a und beliebiger Höhe b im longitudinalem, homogenem Magnetfeld $H_z = H$. Eine spezielle Eigenfunktion eines freien Elektrons lautet dann in Zylinderkoordinaten r, z, φ, unabhängig vom Magnetfeld[3]):

$$\psi = R(r)\, e^{i m \varphi} \sin(k_z z). \tag{1}$$

m ist hierin die ganzzahlige magnetische Quantenzahl. Zu dieser Wellenfunktion gehört nach den allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik ein Strom:

$$j = \frac{i\hbar e}{2 m_0} (\psi^* \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \psi^*) - \frac{e^2}{m_0 c} \mathfrak{A}\, \psi \psi^*. \tag{2}$$

Mit dem obigen Ausdruck für die Wellenfunktion, dem Vektorpotential eines konstanten Magnetfeldes:

$$\mathfrak{A}_\varphi = \frac{H r}{2}, \quad \mathfrak{A}_r = \mathfrak{A}_z = 0 \tag{3}$$

und der Abkürzung $\varrho = \psi \psi^*$ für die Ladungsdichte, ergibt sich für den Strom:

$$j_\varphi = -\frac{e}{m_0} \left(\frac{\hbar m}{r} + \frac{e}{c} \frac{H r}{2} \right) \varrho, \quad j_r = j_z = 0. \tag{4}$$

Das zu j_φ gehörige magnetische Moment unseres Elektrons ist gegeben durch:

$$M = \frac{1}{2c} \int r\, j_\varphi\, d\tau = M_0 + M_1. \tag{5}$$

Es setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen. Der erste ist auch ohne Magnetfeld vorhanden; er ergibt sich wegen der Normierungsbedingung zu:

$$M_0 = -\mu_B m, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2 m_0 c}. \tag{6}$$

Dieses Moment führt im Magnetfeld zu einer Aufspaltung der Energieniveaus:

$$E = E_0 + \mu_B m H \tag{7}$$

gemäß der wohlbekannten Formel:

$$\text{Energie} = \text{Moment} \times \text{Feldstärke}.$$

Das zweite Glied:

$$M_1 = -\frac{e^2 H}{4 m_0 c^2} \int r^2 \varrho\, d\tau \tag{8}$$

stellt das beim Einschalten des Magnetfeldes induzierte Moment dar und kann treffend als Larmormoment bezeichnet werden. Für die Berechnung der magnetischen Suszeptibilität müssen wir das Moment M über die besetzten Elektronenzustände summieren, d. h. über alle Zustände für welche $E \leqq \zeta$ (ζ Grenzenergie) ist.

Wir beginnen mit M_1. Die Summation ergibt, wenn wir unter Weglassung des Faktors H in M_1, gleich zur Suszeptibilität je Volumeneinheit übergehen:

$$\chi_1 = -\frac{1}{8} \frac{e^2 a^2}{m_0 c^2} n. \tag{9}$$

n ist die Elektronendichte. Diese Formel ist dimensionell leicht zu verstehen. Das a^2 stammt

[1]) F. und H. London, Physica **2** (1935), 341; F. London, Nature **140** (1937), 793.

[2]) Die genauere Ausführung der hier vorgetragenen Gedanken findet sich in den Münchener Ber. vom 11. VI. 1938.

[3]) Daß die Eigenfunktion (1) von einem konstanten Magnetfeld nicht gestört wird, läßt sich ganz einfach anschaulich begründen: Nach (4) beträgt die Änderung der Elektronengeschwindigkeit v beim Einschalten des Magnetfeldes: $\Delta v = eHr/2 m_0 c$; wegen $v = \hbar m / m_0 r$ wird daher die Änderung der Zentrifugalkraft: $2 m_0 v \Delta v / r = e\hbar m H / m_0 c r$. Die auf das Elektron wirkende Lorentzkraft beträgt: $-\frac{e}{c} [\mathfrak{v}, \mathfrak{H}] = -e\hbar m H / m_0 c r$. Die Zusatzkräfte im Magnetfeld heben sich gegenseitig auf, verdrängen also die Ladung nicht.

von dem r^2 unter dem Integralzeichen; die Summe über die Dichten der einzelnen Elektronen führt auf die Dichte n schlechthin. Unsere Formel für die Suszeptibilität χ_1 entspricht in der Herleitung und im Aufbau genau der Langevinschen Formel für das Atom. Sie stellt demnach für makroskopische Metallabmessungen eine riesige diamagnetische Suszeptibilität dar, z. B. für $a = 1$ cm und $n = 2{,}5 \cdot 10^{22}$ cm^3 $\chi_1 = -2 \cdot 10^8$ c. g. s.

Diese Suszeptibilität kommt aber nicht zur Auswirkung wegen eines Einstellvorganges, welchen wir sogleich besprechen werden. Ohne Magnetfeld verschwindet M_1, M_0 hingegen nicht. Da nun ein gewöhnliches Elektronengas keine spontane Magetisierung zeigt, muß sich ohne Magnetfeld M_0 bei der Summation über alle Zustände herausheben. In der Tat gehört zu einem Umlauf der Elektronen im Uhrzeigersinn, sagen wir positives m, dieselbe Energie, wie zu einem Umlauf mit derselben Geschwindigkeit gegen den Uhrzeigersinn, negatives m. Beide Umläufe sind gleich besetzt, so daß die Summe ihrer magnetischen Momente Null ergibt. Anders jedoch, wenn wir ein Magnetfeld einschalten. Dann ist die parallele Einstellung der Momente M_0 im Felde H energetisch günstiger, wie die antiparallele Einstellung. Die Gleichberechtigung der parallelen und der antiparallelen Einstellung ist also aufgehoben. Die Folge davon ist, daß eine zum Magnetfeld proportionale Anzahl von Elektronen ihr vorher antiparalleles Moment in ein paralleles umkehrt und dafür wegen des Pauliverbots in die benachbarten höheren Zustände übergeht. Die genaue Durchrechnung ergibt, daß jetzt die Summe über alle M_0 nicht mehr verschwindet, sondern ein paramagnetisches Glied liefert, welches die aus dem Larmormoment stammende riesige diamagnetische Suszeptibilität gerade kompensiert. Somit kommen wir zu dem Ergebnis, daß der Diamagnetismus eines freien Elektronengases verschwindet, wenigstens in unserer Näherung.

Zu gleicher Zeit haben wir aber auch die Einsicht gewonnen, unter welchen Umständen ein extrem starker Diamagnetismus möglich ist. Ist ein Mechanismus vorhanden, der dafür sorgt, daß die Gleichberechtigung der Parallel- und der Antiparalleleinstellung der Bahnmomente ohne Feld auch bei Anwesenheit eines Feldes erhalten bleibt, so wird die einen extrem starken Diamagnetismus darstellende Suszeptibilität χ_1 ihre Wirksamkeit entfalten. Natürlich dürfen wir jetzt nicht mehr mit einem konstanten Magnetfeld im Innern des Metalls rechnen, sondern wir müssen das „self-consistent magnetic field" der Elektronen zu dem äußeren Feld addieren. Integrieren wir mit diesem veränderlichen Magnetfeld die Wellengleichung für das Elektron, so erfährt die Wellenfunktion eine Störung erster Ordnung, im Gegensatz zum Fall des konstanten Magnetfeldes, wo die Störung der Wellenfunktion verschwindet. Sehen wir zunächst von dieser Störung ab, so ergibt sich als Gesamtstrom:

$$\left.\begin{aligned} J = \Sigma j = -\Sigma \frac{e^2}{m_0 c} \mathfrak{A}\, \psi w^* \\ = -\frac{1}{\Lambda c} \mathfrak{A}, \quad \Lambda = \frac{m_0}{n e^2}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Dies ist die Londonsche Verknüpfung zwischen Strom und Magnetfeld für einfach zusammenhängende Körper. Aus ihr folgert man unter Hinzunahme der Maxwellschen Gleichungen leicht das exponentielle Abklingen des Magnetfeldes nach dem Innern des Supraleiters hin längs einer Strecke $c\sqrt{\Lambda} \approx 10^{-5}$ cm. Auch bei Berücksichtigung der Störung der Eigenfunktion hätten wir ein solches Abklingen des Magnetfeldes; nur kann das Abklinggesetz nicht aus einer einfachen Differentialgleichung bestimmt werden wie bei London, sondern führt auf eine Integrodifferentialgleichung [4]).

Ich will hier nicht die Schlüsse wiederholen, welche London aus seiner Grundgleichung (10) gezogen hat, sondern viel lieber auf die Frage eingehen, wie man den eben geforderten Mechanismus verwirklichen kann. Dazu muß ich eine, im allgemeinen nicht weiter beachtete Eigenschaft des Energiespektrums bei gewöhnlichen Leitern besprechen. Der Grundzustand des Metalls sei derjenige Zustand, in dem sich die Elektronen bei der Temperatur $T = 0$ und beim Fehlen äußerer elektrischer und magnetischer Felder befinden. Um beim gewöhnlichen Leiter ein Elektron aus dem Grundzustand herauszuheben, genügt eine beliebig kleine Zufuhr von Energie, da das Spektrum der Leitungselektronen kontinuierlich ist. Für den Supraleiter hingegen machen wir die Annahme, daß der Grundzustand durch irgend eine Wechselwirkung der Elektronen untereinander vor den angeregten Zuständen energetisch ausgezeichnet sei, und zwar so, daß um ein Elektron aus demselben herauszuheben eine zusätzliche Arbeit A geleistet werden muß. Für die Größenordnung gelte $A = kT_c$, wo T_c die kritische Temperatur und k die Boltzmannkonstante bedeutet. Für die weiteren Folgerungen aus dieser Annahme ist es bequem an der Vorstellung von Einelektronenzuständen festzuhalten und die möglichen Energieniveaus der einzelnen Elektronen des Supraleiters schematisch folgendermaßen darzustellen:

[4]) Die Tatsache, daß die Einelektroneneigenfunktion durch das inhomogene Magnetfeld gestört wird, ist durchaus verträglich mit dem Verschwinden des Halleffektes im Supraleiter.

$$E = \begin{cases} \dfrac{p^2}{2m_0} & \text{für } E \leq \zeta \\ \dfrac{p^2}{2m_0} + A & \text{für } E > \zeta \end{cases} \qquad p \ldots \text{Impuls}. \qquad (11)$$

Übertragen auf das Energiespektrum heißt das: oberhalb der Grenzenergie existiert eine Lücke im Energiespektrum von der Breite A (Abb. 1).

Abb. 1. Energieniveaus des Supraleiters. Die unterste bzw. oberste horizontale Gerade sollen die untere bzw. obere Bandgrenze darstellen

Das eben beschriebene Modell verbürgt für $T < T_c$ einen vollständigen Diamagnetismus ($\mu = 0$); denn wegen der Lücke im Energiespektrum gibt es keine unendlich benachbarten Niveaus, in welche die vorher antiparallelen Momente nach Umkehr ihres Bahnmomentes übergehen könnten. Für $T > T_c$ sind die Zustände jenseits der Lücke merklich angeregt, so daß einer Umkehr der Momente nichts im Wege steht. Wir erwarten also in diesem Fall die Permeabilität $\mu = 1$. Ebenso folgert man das Verschwinden der linearen Elektronenwärme für $T < T_c$ in Übereinstimmung mit Experimenten von Keesom, Kock und van Laer[5]).

Für die Diskussion der Leitfähigkeit brauchen wir nicht den Beschleunigungsvorgang zu untersuchen, sondern es genügt zu zeigen, daß ein Dauerstrom ohne äußeres elektrisches und magnetisches Feld um ein nichtsupraleitendes Gebiet fließen kann, z. B. in einem supraleitenden Ring. Unser Modell besitzt, wegen der Auszeichnung des Grundzustands, für solche mehrfach zusammenhängende Körper ersichtlich dieselbe Vieldeutigkeit der Lösungen wie die Londonschen Gleichungen, also auch Lösungen, die einen Dauerstrom in dem Ring ohne äußeres Feld darstellen. Was wir über London hinaus zu zeigen haben ist lediglich, daß ein solcher Dauerstrom nicht rasch abklingt, sondern bestehen bleibt. Dabei müssen wir, wie London ausdrücklich betont, das von dem Dauerstrom selbst erzeugte Magnetfeld heranziehen. Denken wir uns einen Dauerstrom vorgegeben, so sehen wir, daß dieser für $T < T_c$ durch Einzelprozesse nicht ohne weiteres zerstreut werden kann. Erstens sind wegen $kT < A$ Prozessse exponentiell unwahrscheinlich, durch welche ein Elektron durch Temperaturenergie in die Zustände oberhalb der Lücke gehoben wird. Zweitens sind Prozesse unmöglich bei denen die Leitungselektronen Energie an das Gitter abgeben; denn bei Berücksichtigung des „selfconsistent magnetic field" befindet sich für $T < T_c$ jedes Elektron bereits im tiefsten Zustand. Ich bin weit davon entfernt diese Schlüsse als bindend anzusehen; immerhin zeigen sie, daß auf unser Modell die Blochsche Theorie der Leitungsverluste nicht anwendbar ist, und daß ein ganz anderer, größerer Wert der Leitfähigkeit zu erwarten ist. Ähnliche Argumente hat bereits J. C. Slater[6]) in seiner ersten Arbeit über Supraleitfähigkeit gebraucht.

Wir wenden uns nun einer für die Lebensfähigkeit unseres Modells entscheidenden Frage zu, nämlich der Aufhebung der Supraleitfähigkeit durch ein Magnetfeld. Nach den bisherigen Ausführungen besitzt jedes im Magnetfeld gequantelte Leitungselektron ein bereits ohne Magnetfeld vorhandenes magnetisches Moment. Dieses tritt mit einem äußeren Magnetfeld in Wechselwirkung. Bei hinreichend starkem Magnetfeld wird diese Wechselwirkungsenergie – wir nennen sie von nun an besser magnetische Störungsenergie — so groß, daß es für das betrachtete Elektron einen Energiegewinn bedeutet das vorher antiparallele Moment in ein paralleles umzudrehen und dafür einen Zustand oberhalb der Lücke zu besetzen; der supraleitende Zustand ist damit aufgehoben. Wir hatten diese Störungsenergie in Gl. (7) bereits ausgerechnet; es ergab sich:

$$\varepsilon_n = \mu_B m H . \qquad (12)$$

Um das maximale m zu kennen, müssen wir die obere Grenze für die magnetische Quantenzahl m abschätzen. Dazu ziehen wir den Ausdruck für den Strom ohne Magnetfeld, Gl. (4), heran, gehen aber gleich, indem wir den Faktor $-\frac{e}{m_0}$ weglassen, zu dem ihm entsprechenden Impuls über:

$$p_\varphi = \frac{\hbar m}{r} . \qquad (13)$$

Dieser Impuls wird maximal gleich $\sqrt{2 m_0 \zeta}$; damit erhalten wir für den maximalen Wert von m, indem wir noch r durch seinen größtmöglichen Wert a ersetzen:

$$m = \frac{a}{\hbar} \sqrt{2 m_0 \zeta} . \qquad (14)$$

Bei oberflächlicher Betrachtung werden wir erwarten, daß für $\varepsilon_n \approx A$, also bei einer Feldstärke

$$H_n = \frac{A}{\mu_B m} = \frac{k T_c \hbar}{\mu_B a \sqrt{2 m_0 \zeta}} \qquad (15)$$

[5]) J. A. Kock u. W. H. Keesom, Physica **1** (1934), 103; W. H. Keesom u. P. H. van Laer, Physica **5** (1938), 193.

[6]) J. C. Slater, Phys. Rev. **51** (1937), 195; **52** (1937), 214.

der Übergang von dem normalleitenden in den supraleitenden Zustand erfolgt. Das wäre ein sehr ungünstiges Ergebnis; denn einmal würde die kritische Feldstärke von der Linearabmessung a des Supraleiters abhängen. Ferner ergibt sich für $a = 1$ cm, $T = 5^0$ für $H \approx 10^{-3}$ Ö, das ist ein um viele Zehnerpotenzen zu kleiner Wert.

Diese Betrachtung ist aber unzureichend; denn für das Zustandekommen der Übergangskurve ist das abgeschirmte Magnetfeld des Supraleiters ebenso wesentlich wie das eben betrachtete, in das Metall eindringende Magnetfeld des Normalleiters. Wir fassen also neben ε_n eine zweite Störungsenergie ε_s ins Auge, die des Supraleiters. Der Unterschied zwischen den beiden besteht lediglich darin, daß im ersten Fall ein konstantes Magnetfeld angenommen wird, im letzteren Fall ein abgeschirmtes, näherungsweise gegeben nach der Londonschen Theorie zu:

$$B_a = B_a e^{\frac{r-a}{\sqrt{\Lambda}}}, \quad B_a = H. \tag{16}$$

Wir haben B statt H geschrieben, da es sich um die im Sinne der Lorentzschen Elektronentheorie gemittelte Feldstärke handelt. Das Vektorpotential dieses abgeschirmten Feldes ist:

$$\mathfrak{A}_\varphi = c\sqrt{\Lambda}\, e^{\frac{r-a}{\sqrt{\Lambda}}}. \tag{17}$$

Für die Berechnung von ε_s verwenden wir den aus der Schrödingerschen Störungstheorie bekannten Ausdruck:

$$\varepsilon_s = 2 m \mu_B \int \frac{\mathfrak{A}_\varphi(r)}{r} \varrho \, d\tau. \tag{18}$$

Zur Erläuterung bemerken wir, daß (18) für ein konstantes Magnetfeld, $\mathfrak{A}_\varphi = \frac{Hr}{2}$, ohne weiteres in den bekannten Ausdruck für ε_n, Gl. (12), übergeht. Für die Abschätzung von ε_s sehen wir die Dichte ϱ als konstant an mit dem aus der Normierungsbedingung folgendem Werte:

$$\varrho = \frac{1}{\pi a^2 b}. \tag{19}$$

Die Ausführung der elementaren Integration liefert dann:

$$\varepsilon_s = 2 \mu_B m \Lambda c^2 \frac{H}{a^2}. \tag{20}$$

Wir bilden das Verhältnis

$$\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_n} = \frac{2\Lambda c^2}{a^2}. \tag{21}$$

Bei Berücksichtigung der Abschirmung verkleinert sich also die magnetische Störungsenergie um den Faktor $\frac{2\Lambda c^2}{a^2}$, d. i. für $a = 1$ cm um 10^{-10} bis 10^{-12}. In demselben Maße vergrößert sich natürlich die für die Aufhebung der Supraleitfähigkeit maßgebende Feldstärke:

$$H_s = \frac{a^2}{2\Lambda c^2} H_n. \tag{22}$$

Die bisherigen Ergebnisse setzen uns in den Stand, ein Zustandsschaubild des Supraleiters zu

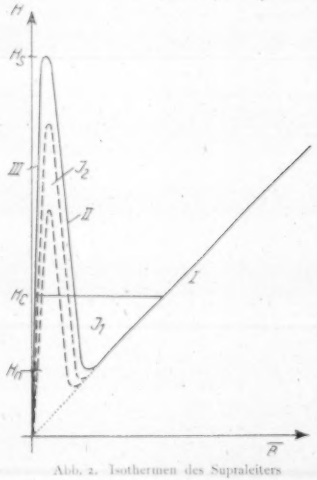


Abb. 2. Isothermen des Supraleiters

entwerfen (Abb. 2). Da in unserem Fall B von Ort zu Ort variiert, wir haben ja eine allmähliche Abschirmung des Feldes nach dem Innern hin, müssen wir mit dem über den Zylinder gebildeten Mittelwert B rechnen. Als Abszisse unseres Schaubilds wählen wir B, als Ordinate das äußere Feld H. Wir beginnen mit der Kurve $T = 0$. Lassen wir das äußere Feld von dem Werte Null an wachsen, so ist B wegen der Abschirmung zunächst verschwindend klein, um so kleiner je größer a. Unsere Kurve geht daher zunächst fast vertikal in die Höhe bis zu dem Werte H_s, für welchen $\varepsilon_s \approx A$ wird (Kurve III). Ein zweites Stück unserer Kurve erhalten wir, vom Grenzfall starker äußerer Felder ausgehend. Da in diesem Fall $\varepsilon_n \gg A$ ist, ist die Lücke im Energiespektrum sicherlich überwunden, also $\mu = 1$ d. h. $H = B$; die Zustandskurve ist die Winkelhalbierende. Verkleinern wir B, so bewegen wir uns auf dieser Winkelhalbierenden bis $\varepsilon_n \approx A$ (Kurve I). Die entsprechende Feldstärke nannten wir H_n. Da sich beim Rechnen mit Fermistatistik stetige Kurven ergeben, muß ein Zwischenstück existieren in welchem B mit wachsendem H abnimmt. Wir

können es in der Abbildung nur qualitativ zeichnen (Kurve II). Die gestrichelten Kurven sollen die Isothermen für $T > 0$ andeuten.

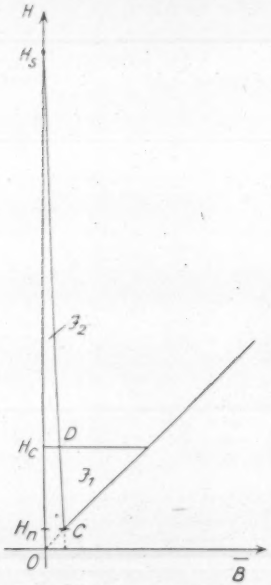


Abb. 3. Zur Abschätzung von H_c für $T = 0$

Wenn wir uns die allgemein übliche Vorstellung zu eigen machen, daß der Übergang vom supraleitenden zum normalleitenden Zustand als Phasenumwandlung erster Ordnung charakterisiert werden kann, ist es ein leichtes den magnetischen Schwellwert H_c anzugeben. Wir müssen dazu nur die Kurve I mit der Kurve III durch eine horizontale Gerade verbinden, so daß die Flächenstücke J_1 und J_2 einander gleich werden. Zur Abschätzung des Schwellwertes für $T = 0$ schematisieren wir unser $H - B$-Schaubild, wie Abb. 3 andeutet. Lassen wir a gegen Unendlich wandern, so wandert die Höhe vom Dreieck J_2 gegen Unendlich, die Breite gegen Null, die Höhe kann durch H_s, die Breite durch H_n ersetzt werden. Aus $J_1 = J_2$ folgt dann nach (15) und (22):

$$H_c^2 = H_s \cdot H_n = \frac{1}{2\,\Delta\,c^2} \left(\frac{k\,T_c\,\hbar}{\mu_B \sqrt{2\,m_0\,\zeta}} \right)^2 ; \qquad (23)$$

oder wenn wir μ_B nach (6), Δ nach (10) ersetzen;

$$H_c = k\,T_c \sqrt{\frac{n}{\zeta}} \,. \qquad (24)$$

Die Zylindergröße a ist jetzt aus unseren Rechnungen herausgefallen. Für numerische Rechnungen drücken wir n noch durch den Koeffizienten γ der Sommerfeldschen Formel[7]) für die spezifische Wärme der Metallelektronen aus:

$$\gamma = \frac{\pi^2}{2} k^2 \frac{n}{\zeta} \,. \qquad (25)$$

Für Zinn[8]), $T = 3{,}7^0$ und $\gamma = 1045 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3\,\text{grad}^2}$, ergibt sich:

$$H = 55 \text{ Ö},$$

ein befriedigendes Ergebnis, wenn wir die Ungenauigkeit unserer Abschätzungen in Betracht ziehen. Die vollständige Ermittlung der Umwandlungskurve erfordert noch mancherlei theoretische und numerische Arbeit.

Auf die sonstigen Eigenschaften der Supraleiter, den Sprung in den spezifischen Wärmen am Sprungpunkt, die Umwandlungswärme usw. brauche ich hier nicht einzugehen, da sich diese Größen mit Hilfe der von Gorter und Casimir aufgestellten thermodynamischen Beziehungen aus der Schwellwertkurve gewinnen lassen.

Zusammenfassung

Ausgehend von der Hypothese freier Elektronen wird folgendes Modell des Supraleiters als Ergänzung der Londonschen Theorie vorgeschlagen: Der Grundzustand des Metalls sei derjenige Zustand, in dem sich die Elektronen am absoluten Nullpunkt und ohne äußeres Feld befinden. Im Gegensatz zum Normalleiter soll für den Supraleiter mindestens eine Energie von der Größenordnung $\Delta = k\,T_c$ notwendig sein, um ein Elektron aus diesem Grundzustand herauszuheben. Auf Grund dieser Annahme lassen sich die experimentellen Ergebnisse über Supraleiter erklären, z. B. der vollständige Diamagnetismus, das Verschwinden der linearen Elektronenwärme, die Übergangskurve als Grenzkurve einer Phasenumwandlung erster Ordnung und zum Teil auch die unendliche Leitfähigkeit. Für $T = 0$ kann der magnetische Schwellenwert H_c leicht abgeschätzt, nämlich durch T_c ausgedrückt werden.

(Eingegangen am 28. September 1938)

Aussprache

F. Hund, Leipzig: Die Supraleitung stellt die theoretische Physik vor zwei große Schwierigkeiten: das Verständnis des starken Diamagnetismus und das Verständnis des reibungslosen Durchganges eines Stromes durch einen ringsherum von Nichtleiter begrenzten Querschnitt.

[7]) A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Physik XXIV/2, S. 430, Berlin (1933).

[8]) Nach Messungen von W. H. Keesom u. P. H. van Leer, Physica **5** (1938), 193.

Während man der ersten Schwierigkeit allmählich näherrückt und die Welkersche Untersuchung einen Fortschritt bedeuten dürfte, scheint die zweite (Frage nach der Leitung) die schwierigere zu sein.

R. de L. Kronig, Groningen: Zu der von Herrn Gorter gestellten Frage, betreffend den Unterschied zwischen der klassischen und quantentheoretischen Behandlung des Diamagnetismus, möchte ich noch folgendes bemerken: Wie mir scheint, ist dieser Unterschied doch wohl so zu beschreiben, daß in der klassischen Theorie nach Bohr der diamagnetische Strom durch einen Randstrom kompensiert wird, in der quantentheoretischen Behandlung jedoch diese Kompensation in der Anpassung der Wellenfunktionen an die Randbedingungen schon berücksichtigt ist. Es bleibt dann der Landausche Diamagnetismus als typischer Quanteneffekt übrig. Durch die Überlegungen von Herrn Welker wird der Ursprung hiervon näher erläutert.

R. Schachenmeier, Berlin:

1. Beruht die Erkenntnis der „Lücke" im Energiespektrum auf rechnerischer Berücksichtigung der Wechselwirkung der Elektronen bzw. der Austauschkräfte, oder ist sie eine reine Annahme?

Antwort des Vortragenden: reine Annahme.

2. Um den Preis einer solchen Annahme wird man wünschen, die bekannte Anordnung der Supraleiter im periodischem System modellmäßig zu verstehen, da diese fundamentale Erfahrungstatsache ja sicher auch mit dem modellmäßigen Bau der Atome zusammenhängt. Ich möchte den Vortragenden fragen, ob sein Modell darüber etwas auszusagen erlaubt?

Antwort des Vortragenden: nein. Allerdings wird man vermuten, daß nur die komplizierteren Elemente in den mittleren Vertikalreihen des periodischen Systems der Elemente ein solches Verhalten zeigen werden. Die Beantwortung der Fragen 1. und 2. wäre der nächste Schritt zur vollständigen Lösung des Problems der Supraleitung.

3. Nach Versuchen von Graßmann und Eicke[9]) muß den supraleitenden Elektronen eine gewisse Energie zugeführt werden, bevor überhaupt ein Dauerstrom fließen kann. Ein „Modell" müßte auch darüber Rechenschaft geben. Ist das der Fall?

Antwort des Vortragenden: die fraglichen Beobachtungen sind von mir an Hand des Modells noch nicht diskutiert worden.

W. Schottky, Berlin-Siemensstadt: Zu der Annahme des Herrn Vortragenden, daß in Metallen mit nur zur Hälfte mit Elektronen gefüllten Energiebändern gleichwohl eine endliche Energie notwendig sein kann, um den ersten Schritt von der Nullpunktsordnung zu einem angeregten Elektronenzustand zu tun, gibt es eine Parallele auf dem Halbleitergebiet. In Stoffen wie CuO, CoO, Fe_2O_3 haben die Metallionen ungeradzahlige Elektronenladung, müßten also nach der A. H. Wilsonschen Halbleitertheorie eigentlich metallisch leiten. In Wirklichkeit sind diese Stoffe reguläre Halbleiter mit negativem Temperaturkoffizienten des Widerstandes. Gedeutet[10]) wird dies Verhalten durch eine im wesentlichen Coulombsche Wechselwirkung der Elektronen des halboffenen Energiebandes; wegen der relativ hohen Ladung der Ionenrümpfe können die Elektronen nicht mehr als verschmiert angesehen werden, sondern sind valenzelektronenartig dem betreffenden Metallion zugeordnet. Eine Anregung ist nur dadurch möglich, daß ein Elektron von einem Ion zum andern übergeht, wobei die (allerdings durch verschiedenartige Gegenwirkungen erheblich geschwächte) Coulombsche Anziehung der zurückbleibenden positiven Ladung zu überwinden ist.

Wenn zwischen dieser Art von Ordnungstendenz, die empirisch zu Anregungsenergien von der Größenordnung $^1/_{10}$ Volt führt, und der vom Vortragenden bei den Metallen angenommenen Ordnungsenergie von der Größenordnung $^1/_{1000}$ Volt eine engere Parallele besteht, so wäre wohl theoretisch und experimentell die Frage zu prüfen, ob bei den genannten „Offenband-Halbleitern" trotz des Verschwindens ihres durch Anregung zustande kommenden Leitungsanteils unterhalb gewisser Temperaturen ein Supraleitungseffekt auftreten kann.

[9]) P. Graßmann u. H. Eicke, Phys. ZS. **38** (1937), 429.

[10]) Vgl. C. Wagner, Phys. ZS. **36** (1935), 721; J. H. de Boer u. E. J. Verwey, Proc. phys. Soc. London **49** (1937), 59.

Die Lichtabsorption von Kohlenwasserstoffen nach der Quantenmechanik

Von Th. Förster, Leipzig

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig)

Mit 1 Abbildung im Text

Inhalt. Einleitung. — 1. Qualitative Diskussion. — 2. Ergebnisse der quantitativen Behandlung. — Zusammenfassung.

Die Wellenlängenbereiche, in denen Lichtabsorption stattfindet, sind bestimmt durch die Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand und den angeregten Elektronenzuständen der betreffenden Molekel. Im Prinzip sind diese Energien nach der Quantenmechanik mit beliebiger Genauigkeit berechenbar, praktisch jedoch nur für die allereinfachsten Molekeln (H_2). Für kompliziertere Molekeln ist man auf die Verwendung von Näherungsmethoden angewiesen, die wir vor allem

Hund[1]) und Slater[2]) verdanken, und die seit einer Reihe von Jahren insbesondere bei Kohlenwasserstoffverbindungen mit Erfolg angewandt worden sind. Allerdings beschränkte man sich beim Vergleich mit der Erfahrung fast stets auf die Grundzustände, während man der Verwendung der üblichen Näherungsmethoden zur Berechnung angeregter Zustände skeptisch gegenüber stand. Kürzlich hat jedoch Sklar[3]) mit der Slaterschen Methode für einige Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen die Rechnung durchgeführt und recht gute Übereinstimmung mit dem Beobachtungsmaterial gefunden.

Allerdings ist auch die Slatersche Näherungsmethode zur Behandlung einer größeren Reihe von Stoffen noch zu kompliziert. Ich habe nun feststellen können, daß eine an sich naheliegende Vereinfachung der Slaterschen Methode in vielen Fällen ohne Beeinträchtigung ihrer Zuverlässigkeit möglich ist. Man muß sich dabei allerdings auf die Wiedergabe der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten Anregungszustand gleicher Multiplizität beschränken, also auf das langwelligste Absorptionsgebiet, das aber auch am meisten interessiert. Das Verfahren wird hierdurch so einfach, daß in vielen Fällen die Ergebnisse ohne Rechnung durch anschauliche Überlegungen gefunden werden können. Dies möchte ich an den einfachen Ringmolekeln mit durchlaufender Konjugation von Doppelbindungen zeigen.

1. Qualitative Diskussion

E. Hückel[4]) hat als erster darauf hingewiesen, daß vom Standpunkt der quantenmechanischen Valenztheorie die besonderen Eigenschaften derartiger Molekeln darauf zurückzuführen sind, daß nicht wie bei anderen Molekeln alle Valenzelektronen paarweise in festen Bindungen lokalisiert sind.

In der Sprache der Chemie drückt sich dies dadurch aus, daß für diese Ringmolekeln zwei durchaus gleichberechtigte Valenzstrukturen existieren, z. B. für Benzol:

I II

(Die arabischen Ziffern unterscheiden die einzelnen Kohlenstoffatome)

Gemeinsam ist diesen das Skelett von Einfachbindungen, während sie sich in der Lokalisierung der Doppelbindungen unterscheiden. Die quantenmechanische Behandlung nach Slater schließt eng an diese Darstellung an. Nach ihr lassen sich die beiden Strukturen durch gewisse Ansätze ψ_{I} und ψ_{II} für die Eigenfunktionen der nichtlokalisierten Valenzelektronen in der Molekel beschreiben. Aber nicht diese, sondern die beiden Linearkombinationen

$$\psi_{\mathrm{I}} + \psi_{\mathrm{II}} \quad \text{und} \quad \psi_{\mathrm{I}} - \psi_{\mathrm{II}}$$

stellen die wirklichen stationären Zustände dar. Und zwar sind dies zwei Zustände verschiedener Energie, nämlich der Grundzustand und der niedrigste für Lichtabsorption in Betracht kommende Anregungszustand der Molekel.

Die Verhältnisse sind ganz analog zu denen bei zwei gekoppelten Pendeln. Weder die Schwingung des einen noch die des anderen stellt eine mögliche Bewegungsform dar, nur die gleichzeitige Schwingung beider mit gleicher oder entgegengesetzter Amplitude sind periodische Bewegungen. Den Energien der beiden Elektronenzustände entsprechen die Frequenzen dieser Schwingungen. In der mechanischen Analogie ist der Unterschied dieser Frequenzen durch die Stärke der Kopplung zwischen beiden Pendeln gegeben: Dem entspricht, daß der Abstand der Energieterme in unserem Problem durch die Kopplung zwischen den beiden ursprünglichen Funktionen ψ_{I} und ψ_{II} bestimmt ist. In dem System der gekoppelten Pendel hat man ein Maß für die Stärke der Kopplung in der Zeit, die das System braucht, um die Bewegung des einen ursprünglich angestoßenen Pendels in die des anderen übergehen zu lassen. Auf die Ringmolekel überträgt sich dies folgendermaßen: Wir denken uns in einem bestimmten Augenblick einen Zustand, der etwa der Struktur I entspricht. In der quantenmechanischen Interpretation bedeutet dies antiparallele Orientierung der Spinmomente der zu den Atompaaren 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 gehörigen Elektronen, während diese Spinpaare untereinander unabhängig sind. Die gegenseitige Orientierung der Spinmomente der zu 2 und 3, 4 und 5, 6 und 1 gehörigen Elektronen unterliegen daher den Wahrscheinlichkeitsgesetzen für statistisch unabhängige Ereignisse. Nach diesen ist auch die antiparallele Einstellung für jene in Struktur I nicht durch Valenzstriche verbundenen Atome möglich. Da diese Einstellung gleichzeitig auch der Struktur II entspricht, ist ihre Wahrscheinlichkeit auch der Übergangshäufigkeit von I nach II und damit der Stärke der Kopplung ungefähr proportional. Die Wahrscheinlichkeit für die antiparallele Einstellung aller unabhängigen Spinpaare in einem $2n$-gliedrigen Ring ist nun $\left(\frac{1}{2}\right)^{n-1}$. Nach dem Gesagten bestimmt dieser Faktor die Größe der Kopplung zwischen den Valenzstrukturen I und II und damit den Abstand zwischen den beiden niedersten Energietermen der Molekel und die Frequenz des absorbierbaren Lichtes. Beim Übergang zu höhergliedrigen Ringen muß demnach diese Frequenz erheblich (um einen Faktor von der Größe $\frac{1}{2}$ für je 2 Glieder) erniedrigt,

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **73** (1931), 1, 565.
[2]) J. C. Slater, Phys. Rev. **38** (1931), 1109.
[3]) A. L. Sklar, Journ. Chem. Phys. **5** (1937), 669.
[4]) E. Hückel, ZS. f. Phys. **70** (1931), 204.

die Absorption also zu längeren Wellen verschoben werden. Dies wird durch die Erfahrung bestätigt. Während der 6-Ring Benzol noch weit im Ultravioletten absorbiert (bei 2500 Å), liegt die Absorption des 8-Rings Cyclooktatetraen schon an der kurzwelligen Grenze des Sichtbaren (Cyclooktatetraen ist gelb gefärbt, absorbiert also wesentlich im Violett). Bei noch kürzeren Wellen müßte das Absorptionsgebiet des 10-Rings Cyclodekapentaen liegen, der jedoch nicht bekannt ist. Es existiert aber ein Kohlenwasserstoff, dessen Valenzstrukturen praktisch die gleichen sind, und zwar ist dies das Azulen, ein Kondensationsprodukt aus einem 5- und einem 7-Ring. Dieses besitzt die folgenden beiden Valenzstrukturen

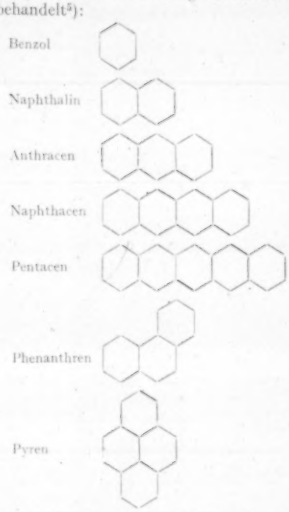
von denen keine die mittlere Bindung als Doppelbindung darstellt. Sie ist daher für unsere Betrachtungen unwesentlich. Denken wir sie uns gelöst, so liegen die Valenzstrukturen des 10-Rings vor. Tatsächlich absorbiert Azulen bei wesentlich längeren Wellen als Cyclooktatetraen, nämlich im Orange, wie man aus seiner blauen Farbe schließen muß.

Das isomere Naphthalin hingegen verhält sich völlig anders. Der Grund liegt darin, daß diese Molekel 3 Valenzstrukturen besitzt,

von denen die zweite auch die mittlere Bindung als Doppelbindung enthält. Daher ist diese Bindung im Gegensatz zu der beim Azulen wesentlich, und das System ist nicht als 10-Ring, sondern als zwei gekoppelte 6-Ringe aufzufassen. Das Absorptionsgebiet des Naphthalins liegt dementsprechend wie das des Benzols weit im Ultraviolett.

2. Ergebnisse der quantitativen Behandlung

Die Beispiele dürften genügen, um die Verwendbarkeit derartiger qualitativer Überlegungen zu zeigen. Was wir dabei benutzt haben, war nichts weiter, als eine anschauliche Interpretation der Slaterschen Theorie. Diese verlangt allerdings in ihrer exakten Form die Berücksichtigung einer größeren Anzahl von Valenzstrukturen, während wir nur solche zur Beschreibung der Molekelzustände herangezogen haben, die vom Standpunkt der Chemie aus schon naheliegend sind. Diese Vernachlässigung läßt sich rechtfertigen, wenn man sich auf die Wiedergabe des langwelligsten Absorptionsgebiets und auf Molekeln von der Art der betrachteten beschränkt. Um feinere Unterschiede, wie die zwischen Benzol und Naphthalin usw. wiederzugeben, genügen allerdings qualitative Überlegungen nicht mehr, aber mit der erwähnten Vernachlässigung läßt sich die Slatersche Theorie ohne allzu große Schwierigkeiten anwenden. Folgende Molekeln wurden behandelt[5]):



Die Rechnungen liefern die Termdifferenzen ΔE allerdings nicht absolut, sondern in Vielfachen eines Austauschintegrals α, das die Wechselwirkung

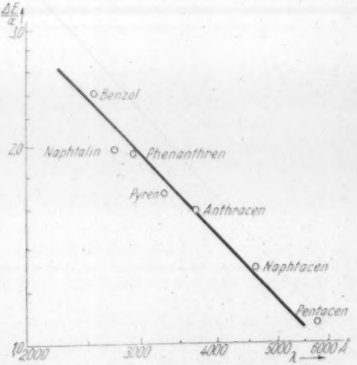


Abb. 1. Berechnete Termdifferenzen (in Vielfachen des Austauschintegrals α), aufgetragen gegen die beobachteten Wellenlängen (logarithmischer Maßstab)

zweier Elektronen an benachbarten Atomen darstellt und für alle Molekeln den gleichen Wert besitzt. Da der Zahlenwert dieser Größe nur ungenau

[5]) Eine ausführliche Darstellung dieser Rechnungen wird demnächst in der ZS. f. phys. Chem. (B) gegeben werden.

bekannt ist, führen wir den Vergleich mit den Beobachtungsdaten ohne Festlegung eines bestimmten Wertes durch. Wir tragen hierzu die berechneten Werte von $\Delta E/\varkappa$ als Funktion der gemessenen Wellenlängen der Absorptionsmaxima auf logarithmischen Skalen auf. Bei Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung müssen die einzelnen Punkte auf einer um 45^0 gegen die Koordinatenachsen geneigten Geraden liegen. Abb. 1 zeigt, daß dies in der Tat recht gut erfüllt ist.

Zusammenfassung

Durch die quantenmechanische Behandlung aromatischer Kohlenwasserstoffmolekeln gelingt es, einen Überblick über die spektrale Lage ihrer ultravioletten bzw. sichtbaren Lichtabsorptionsgebiete zu erhalten. Die für eine Reihe kondensierter Ringsysteme durchgeführte quantitative Behandlung zeigt gute Übereinstimmung mit den Beobachtungsergebnissen.

(Eingegangen am 9. September 1938)

Aussprache

A. Schack, Düsseldorf: Eine Kenntnis des Ultrarotspektrums der Kohlenwasserstoffe und insbesondere der zahlenmäßigen Größe der Absorptionskoeffizienten ist von großer praktischer Bedeutung, da es mit ihrer Kenntnis möglich ist, den Wärmeübergang durch Strahlung oder Absorption bei diesen Gasen zu berechnen.

Eigene, nicht veröffentlichte Versuche, in denen Benzol, Benzin und Naphthalin zu in Regeneratoren vorzuwärmender Luft zugesetzt wurde, zeigten keinen über die Verbrennungswärme hinausgehenden Effekt, während Kohlensäure schon in geringer Menge eine deutliche Steigerung der Wärmeübertragung zeigte. Das weist darauf hin, daß das Ultrarotspektrum dieser Kohlenwasserstoffe sehr schwach ist. Das scheint mir weiter der Arrheniusschen Theorie des Schutzes der Pflanzenwelt gegen nächtliche Ausstrahlung durch die Blumendüfte zu widersprechen.

Licht

Über optische Abbildung

Von Felix Jentzsch, Berlin

Mit 3 Abbildungen im Text

Inhalt. Die Abbeschen Abbildungsversuche wurden wiederholt und durch künstliche Beeinflussung der Interferenzfähigkeit der Teile des primären Bildes erweitert (Phasendifferenz, Drehung der Polarisationsebene). — Die Abbesche Annahme, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen der Abbildung von Selbstleuchtern und Nichtselbstleuchtern besteht, wird durch diese Versuche nicht bewiesen. — Das, was sie wirklich beweisen, daß nämlich die Vorgänge in der hinteren Brennebene des Objektivs maßgebend für das „sekundäre" Bild sind, gilt auch für jede andere Abbildung.

In allen optischen und mikroskopischen Lehrbüchern werden die Abbeschen Abbildungsversuche als Beweise für die Abbesche „Theorie der mikroskopischen Bilderzeugung" dargestellt.

Das ist unberechtigt.

Vielmehr wird gerade ein Haupt- und Ausgangspunkt der Abbeschen Theorie, daß nämlich die Abbildung im Mikroskop von ganz anderer Art als in den anderen optischen Instrumenten sein soll, nicht bewiesen.

§ 1. Wiederholung und Erweiterung der Abbeschen Versuche

Zur Untersuchung wurde der große Demonstrationsapparat der Firma Zeiss benutzt, der zuletzt von C. Pulfrich[1]) beschrieben wurde. An Stelle der dort vorgesehenen zwei verschiedenen auswechselbaren Oculare wurde ein Fernrohr mit vorschlagbarer Lupe verwendet.

Aus den bekannten Abbeschen Versuchen mit Abblendung einzelner Beugungsordnungen folgt, daß alle Veränderungen, die im Beugungsbild vorgenommen werden, sich auch im mikroskopischen Bild bemerkbar machen. Da die einzelnen Beugungsordnungen untereinander interferenzfähig (kohärent) sind, läßt sich das eigentliche Bild auffassen als Interferenzerscheinung der von der Beugungserscheinung ausgehenden Wellen. Deshalb muß sich das Bild auch ändern, wenn man das Licht der Beugungserscheinung in seiner Interferenzfähigkeit ändert.

Für einen ersten Versuch kann man als Objekt halbdurchsichtige Gitter verwenden. Die Beugungserscheinung selbst ändert sich dabei geometrisch überhaupt nicht, sondern alle Ordnungen erscheinen an denselben Stellen, wie bei Gittern mit undurchsichtigen Stegen. Aber das Licht, das durch die halbdurchlässigen Stege hindurch gelangt ist, erleidet gegenüber dem durch die offenen Spalten hindurchgelassenem eine Phasenverschiebung. Ist diese $\lambda/2$ oder ein ganzes Vielfaches davon, tritt durch Interferenz eine Auslöschung beider Lichter ein, so daß die zugehörigen Spektra verschwinden. Dann ist natürlich im mikroskopischen Bild überhaupt keine Auflösung da.

Es liegt nahe, hier die neuerdings bisweilen gebrauchten Begriffe „Amplitudengitter" und „Phasengitter" anzuwenden. Sie stellen zwei Grenzfälle dar, und es mag theoretisch oft seine Vorzüge haben, sie gesondert zu behandeln. In Wirklichkeit ist aber eine so saubere Trennung der Fälle meist nicht vorhanden, sondern es liegt fast immer ein Gemisch vor. Auch bei künstlichen Gittern ist im allgemeinen eine Amplitudenänderung (verschiedene Absorptionen von Steg und Spalt) stets verbunden mit einer Phasenänderung (verschiedene optische Weglänge für Steg und Spalt).

[1]) C. Pulfrich, ZS. f. wiss. Mikroskopie **38** (1921), 264.

Man muß vielmehr den allgemeinen Fall (beide gleichzeitig geändert) behandeln. Das ist übrigens schon vor etwa 70 Jahren von Quincke[1]) geschehen. Er nannte solche Gitter Lamellengitter. Seine Behandlung ist in mehrere Lehr- und Handbücher übergegangen, also wirklich nicht mehr neu.

Die Mitte des Gesichtsfeldes, die bei einem gewöhnlichen Gitter (vollkommen undurchsichtige Stege) bei Beleuchtung mit weißem Licht stets ebenfalls weiß erscheint, ist bei einem Lamellengitter gefärbt. Es ist leicht zu berechnen, welche Wellenlängen in der Mitte und bei bestimmten Neigungen ausfallen. Die meisten natürlichen Objekte zeigen deshalb, wenn sie eine Periode aufweisen, im Mikroskop nicht ihre richtige Farbe.

Ein ähnlicher Einfluß ergibt sich auch aus der Furchenform, da ein- oder zweidimensionale Gitter in der Natur nicht vorkommen. Je mehr man sich der Auflösungsgrenze nähert, eine um so größere Rolle wird es spielen, daß die in der Mikroskopie vorkommenden Gitter drei Dimensionen haben. Die Stege sind keine flachen Streifen, sondern in Wirklichkeit kleine, räumliche Balken.

Es wurde also eine zusätzliche meßbare Phasenverschiebung eingeführt.

Das gelingt bereits mit einem der käuflichen Plattenkompensatoren (nach Jamin) mit neigbaren Platten. Abbe, der bereits ähnliche Versuche angestellt, aber nicht veröffentlicht hat, soll einen Keilkompensator nach Arago benutzt haben, der aber nicht zur Verfügung stand.

Wenn nur zwei isolierte Büschel zugelassen werden, ist die Wirkung leicht zu übersehen. Dann wird nämlich, wenn man zwischen den beiden Spektren (Büschel) eine Phasendifferenz von $\lambda/2$ hat, im Gitterbild Hell und Dunkel vertauscht sein. Im einfarbigen Licht wiederholt sich dieser Wechsel mehrmals, wenn man die Phasendifferenz immer weiter steigert. Im weißen Licht zeigen sich bald farbige Säume, die etwa bei $5 \cdots 6\,\lambda$ Wegdifferenz gegen die Nullstellung das Bild zum Verschwinden bringen.

In der hinteren Brennebene des Objektivs sieht man dabei die Beugungsspektra genau so wie ohne Kompensator. Hierdurch wird der bekannte Satz der Abbeschen Theorie der mikroskopischen Bildentstehung: „Gleiche Lichtverteilung in der Beugungsebene ergibt auch gleiches Bild", in bemerkenswerter Weise eingeschränkt. Dieser Satz gilt eben nur, falls auch die Lichtphasen die gleichen bleiben.

Weiter kann man die Interferenzfähigkeit der Beugungsspektra auch dadurch beeinflussen, daß man ihre Polarisationsebene mit Hilfe einer Quarzplatte teilweise dreht.

Bedeckt man die ganze Beugungsebene mit einer Quarzplatte, dann ändert sich höchstens die allgemeine Helligkeit, die Struktur im Bild aber nicht. Verwendet man hingegen einen Doppelquarz, der aus einer rechts- und einer linksdrehenden Hälfte besteht, und legt man die Trennungslinie auf das Mittelbild, so daß die beiden Hälften der Beugungsfigur verschieden gedreht werden, so wird die Erscheinung ganz anders[2]).

Zum leichteren Verständnis nehmen wir wieder an, daß insgesamt nur zwei Beugungsbüschel vorhanden sind, von denen das eine um 90° nach der einen, das andere um ebensoviel nach der anderen Seite gedreht sein möge, also beide um 180° gegeneinander (Quarz etwa 4 mm dick). Da sich die beiden das Bild durch Interferenz erzeugenden Büschel in entgegengesetzter Phase wie vorher befinden, sind im Bild jetzt Hell und Dunkel vertauscht. Wird die Quarzplatte seitlich verschoben, so daß beide Büschel durch dasselbe Quarzstück gehen, so hat man einen plötzlichen Übergang von einem zum andern Bild.

Läßt man nicht nur zwei Beugungsbüschel wirken, sondern mehr oder alle, so werden die Erscheinungen ziemlich verwickelt. Es treten dann noch feinere Streifensysteme hinzu, die Gitterstreifen erhalten dunkle, scharfe Grenzlinien, gelegentlich finden sich auch Formänderungen der Einzelheiten. Das hängt von den Helligkeitsverhältnissen ab, die zwischen den einzelnen Beugungsspektra bestehen.

Dreht jede Quarzplatte um 45°, so schwingen die beiden Hälften um 90° verschieden, sind also senkrecht zueinander polarisiert. Dann interferieren sie nicht mehr miteinander. Es darf also überhaupt keine Auflösung mehr vorhanden sein. In der Tat verschwindet das mikroskopische Bild bei einfarbigem Licht vollkommen. Bei weißem Licht bleiben matte Spuren zurück. Beleuchtet man mit Hilfe eines Monochromators nacheinander in allen Farben des Spektrums, so sieht man das richtige Bild nur in einer bestimmten Farbe. Beiderseits dieser zeigen sich höchst abwechselnde, verwickelte Erscheinungen, deren theoretische Aufklärung im einzelnen aber kein grundsätzliches Interesse bietet.

Zu beachten ist, daß in allen materiellen Gittern auch ohne Anwesenheit irgendwelcher anisotroper Stoffe Polarisationserscheinungen auftreten, und zwar bei großen Winkeln und bei kleinen beugenden Elementen. Sie werden sich also um so mehr bemerkbar machen, je näher man an die Auflösungsgrenze kommt, da bei sehr feinen Gittern die beugenden Elemente der Größe der Wellenlängen schon recht nahe kommen und gerade dann auch

[1]) G. Quincke, Optische Experimentaluntersuchungen, Pogg. Ann. **132** (1867), 29.

[2]) Nachträglich finde ich, daß derartige Versuche auch bei L. Sohncke in einer „Die elektromagnetische Drehung natürlichen Lichts" betitelten kleinen Arbeit erwähnt werden [Ber. der Jenaischen Ges. f. Med. u. Naturwiss. (Sitzung vom 8. 1. 1886)].

hohe Aperturen, also auch große Beugungswinkel benutzt werden müssen.

Besteht das Objekt selbst aus doppelbrechender oder dichroitischer Substanz, ist es das Gegebene, zwei Komponenten gesondert zu betrachten. Man sieht leicht ein, daß die beiden Beugungserscheinungen im allgemeinen verschieden sein müssen, ebenso auch die von ihnen erzeugten sekundären Bilder. Da aber ein mikroskopisches Bild nur dann dem Objekt ähnlich sein kann, wenn die gesamte Beugungserscheinung zur Wirkung kommt, ist das durch einen Analysator betrachtete Bild, wenigstens grundsätzlich, stets nur unvollkommen. Ganz allgemein wird gelten, daß wenn die Bilder in beiden Hauptlagen des Analysators verschieden sind, keins derselben vollkommenähnlich ist.

§ 2. Was beweisen die Abbeschen Versuche und was beweisen sie nicht?

Oft werden die Abbeschen Versuche als Beweise für die Richtigkeit der Grundanschauungen über Beugung in einem beleuchteten bzw. in einem durchleuchteten Objekt angesehen. Meines Erachtens nicht mit Recht.

Denn daß in einem beleuchteten Objekt beliebiger Art Beugung stattfindet, braucht nicht erst bewiesen zu werden. Das folgt bereits aus der Existenz einer Beugung an und für sich. Allerdings hat es dem Zeitgenossen von Ernst Abbe als Großtat gegolten, daß er zuerst betonte, daß im mikroskopischen Bild Beugung stattfindet. Die Abbesche Theorie der mikroskopischen Bilderzeugung kann aber nicht in dieser allgemeinen Erkenntnis, sondern muß in den besonderen Ausführungen über primäres und sekundäres Bild erblickt werden.

In der Tat zeigen die Versuche — was sonst nicht bekannt wäre —, daß die Stelle, wo die Beugungserscheinung (primäres Bild) liegt, maßgebend für die gesamte Abbildung ist. Daraus folgt zunächst, daß die Weite der wirksamen Öffnung, d. h. die Apertur eine Fundamentalgröße ist. Je größer die Apertur und je zahlreicher also die zugelassenen Beugungsspektra sind, um so besser ist die Abbildung.

Ebenfalls durch Versuch zeigt sich, daß außer dem Mittelbild mindestens noch ein weiteres Beugungsspektrum zur Wirkung kommen muß, wenn man die Periode des Gitters erkennen will.

Daß außer der Zahl der zugelassenen Spektra auch ihre jeweilige Art in allen Einzelheiten das Endbild bestimmt, ergeben die vorstehend geschilderten Versuche auf das Genaueste.

Daher ist die Aussage:

„Gleiche Beugungserscheinung — gleiches Bild" bewiesen. Auch ist bewiesen, daß man, wenn zwei gleiche Bilder vorliegen, nicht schließen darf, daß die abgebildeten Objekte gleich sind, sondern nur aussagen darf, daß die zur Wirkung gelangenden Beugungsfiguren einander gleich sind.

Die Struktur eines Bildes stimmt immer überein mit der Struktur desjenigen Objektes, dessen vollständige Beugungsfigur gleich jener wäre, durch die das Bild hervorgerufen wird.

Die Abbildung von Selbstleuchtern und Nichtselbstleuchtern muß bekanntlich rechnerisch verschieden behandelt werden, da im ersteren Fall die Beugungsfiguren verschiedener Objektpunkte dort, wo sie sich teilweise überdecken, einfach ihrer Intensität nach addiert werden können, während im Falle eines beleuchteten Nichtselbstleuchters die Amplituden (natürlich unter Berücksichtigung ihrer Phasendifferenz, also vektoriell) zu addieren sind. Denn die durch das gleiche Objekt aus der gleichen Lichtquelle herausgebeugten Strahlen sind kohärent, d. h. interferenzfähig.

Daß die zu den gegenüberliegenden Rändern der Öffnung hinzielenden Strahlen miteinander interferieren, folgt schon aus der Tatsache, daß eine Mikroskopie mit hoher Apertur möglich ist. Sonst wäre nämlich kein Bild, mindestens keine Übereinstimmung mit der unter dieser Voraussetzung berechneten Auflösung vorhanden. Durch die Möglichkeit noch mit einer Trockenapertur von 0,95 zu mikroskopieren, wird also bereits bewiesen, daß Strahlen, die von der gleichen Lichtquelle noch unter 145^0 in verschiedener Richtung ausgehen, miteinander interferieren. Die bekannten Versuche von Schrödinger[4]) über die Kohärenz in weitgeöffneten Büscheln würden also überflüssig sein, wenn sie weiter nichts als diese Tatsache enthielten.

Abbe behauptet nun aber weiter, daß die Notwendigkeit beim Mikroskop statt der Intensitäten die Amplituden zu addieren, ein so ungeheuerer Unterschied sei, daß die Abbildung von Selbstleuchtern und Nichtselbstleuchtern so grundverschieden sei, daß der Gegensatz ganz unüberbrückbar wäre. In einigen neueren Lehrbüchern wird gerade diese Behauptung als Kernstück der Abbeschen Lehre aufgefaßt. Wenn dem wirklich so sein sollte, so kann das jedenfalls aus dem Abbeschen Abbildungsversuchen nicht bewiesen werden.

Denn fast die gleichen Versuche gelingen auch mit Selbstleuchtern, wie Mandelstam[5]), damals in Straßburg, schon 1911 gezeigt hat. Er verwandte damals Gitternetze aus Metall und Auersche Glühstrümpfe, die ohne Ortsveränderung durchleuchtet oder geglüht werden konnten. Hierbei sind natürlich in der Beugungsebene die einzelnen Beugungsspektra nicht voneinander getrennt, da ja alle Punkte des glühenden Gitters nach allen Seiten gleichmäßig strahlen. Die Abblendung einzelner Partien hat aber die gleiche Wirkung wie bei einem beleuchteten Gitter, wenn man die Abblendung in der hinteren Objektivbrennebene dort vornimmt, wo die Beugungsspektra liegen würden. Auch die beiden

[4]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **61** (1919), 69.
[5]) L. Mandelstam, Ann. d. Phys. **35** (1911), 881.

berühmten Abbeschen Hauptversuche (Verdoppelung der Gitterstriche bzw. Auftreten von Diagonalen) gelingen auf diese Weise mit einem glühenden, also selbstleuchtendem Gitter.

Man muß schließen, daß der Unterschied von Selbst- und Nichtselbstleuchtern durchaus nicht so groß ist, wie das manche Herren aus der Abbeschen Schule auch heute noch behaupten[6]). Mindestens aber darf man nicht in dieser Unterscheidung das Kernstück der Abbeschen Lehre sehen. Denn gerade dieser Punkt ist nicht zu halten.

Hierin liegt aber auch gar nicht die ganze Abbesche Lehre.

Wichtiger ist vielmehr der Nachweis einer Beugungsebene und die Betonung ihrer besonderen Bedeutung für die Entstehung und Beeinflussung des Bildes.

Das freilich gilt keineswegs nur für das Mikroskop und die Abbildung von Nichtselbstleuchtern, sondern überhaupt für jede optische Abbildung schlechthin, wie Abb. 1 zeigt.

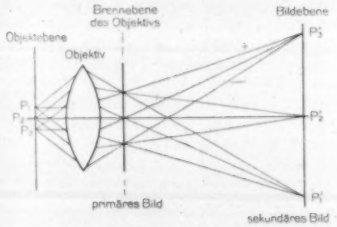


Abb. 1. Bei jeder Abbildung entsteht in der Brennebene des Objektivs ein „primäres" Bild. Das in der Bildebene liegende Bild kann man das „sekundäre" Bild nennen. Die abgebildeten Punkte P_1, P_2, P_3 können dabei selbstleuchtend oder nicht selbstleuchtend sein

Stets findet sich in der Brennebene des Objektivs die Vereinigung der von verschiedenen Objektpunkten, aber in gleicher Richtung ausgehenden Strahlen und im Bild die Vereinigung der unter verschiedenen Richtungen von einem Objektpunkt ausgehenden Strahlen, so daß die Brennebene des Objektivs immer auch ausgezeichnet ist. Dort liegt stets eine Fraunhofersche Beugungserscheinung, nicht nur im Falle von Mikroskop und Projektion, sondern auch bei der Lupe und der photographischen Abbildung, ja sogar beim Fernrohr und beim Auge.

Wenn ferner in den beschriebenen Versuchen das Bild als Interferenzerscheinung besonders deutlich darzustellen ist, so ist das keine Besonderheit des Mikroskops und auch keine Besonderheit von Nichtselbstleuchtern. Vielmehr kommt ein Bild immer durch Interferenz zustande.

Es ist stets richtig, eine vorhergehende Wellenfläche als primäres und das Endbild als sekundäres Bild, d. h. als Interferenzerscheinung des primären aufzufassen. Denn von der Lichtquelle bis zur Bildebene zieht sich lückenlos ein System strenger oder durch Linsenwirkung deformierter Kugelwellen hin. Durch die Zwischenschaltung eines Objekts werden sie verändert und es entsteht eine neue räumlich ausgedehnte Beugungs- und Interferenzerscheinung. Diese Veränderung ist bereits ein „Bild" des Objekts. Sie enthält nämlich alles, was sich überhaupt mit optischen Mitteln über das Objekt aussagen läßt.

In jedem beliebigen Schnitt durch dieses Lichtgewebe findet sich eine Helligkeitsverteilung, die absolut charakteristisch für das Objekt ist, aus der man aber im allgemeinen nur unter den größten mathematischen und praktischen Schwierigkeiten alles Wissenswerte über das Objekt entnehmen kann.

Es ist das Verdienst der Abbeschen Versuche, zu zeigen, daß es in der Brennebene des Objektivs im Falle von Gittern besonders leicht ist, die gesamten Verhältnisse zu übersehen.

Es ist aber durchaus nicht nötig, so zu verfahren.

Genau so kann man auch, ohne sich um die Vorgänge in der Beugungsebene zu kümmern, die von den einzelnen Objektpunkten in der Bildebene hervorgerufenen Beugungsscheibchen, natürlich unter Berücksichtigung etwaiger Phasendifferenz, direkt zusammensetzen. Man erhält dann das Resultat in einer Fourier-Reihe, wobei die einzelnen Glieder unmittelbar den Abbeschen Beugungsspektren entsprechen.

Welchen Weg man bevorzugt, ist gewissermaßen Geschmackssache. Bald wird der eine, bald der andere vorteilhafter sein.

§ 3. Bedenken gegen die Abbesche Auffassung

I. Abbe fußt ganz auf der klassischen Lehre, wonach nur solches Licht interferenzfähig sein soll, das von ein und derselben „Stelle" der Lichtquelle ausgegangen ist.

Diese Auffassung wird weitgehend gestützt durch die bekannte Notwendigkeit, bei Interferenzversuchen nur eine einzige Lichtquelle zu verwenden. Mit dem Demonstrationsmikroskop lassen sich leicht Versuche anstellen, wonach nicht die Beugungsspektra in ihrer Gesamtheit, sondern nur homologe Punkte der Beugungsfigur miteinander interferieren. Die von C. Pulfrich[7]) stammenden Abb. 2 und 3 zeigen deutlich, welche Teile der Beugungsspektra jeweils zur Interferenz zugelassen waren. In beiden Fällen tritt keine Auflösung ein.

Trotzdem ist die klassische Formulierung, daß nur das von einem einzigen Punkt ausgehende Licht

[6]) Z. B. H. Siedentopf, ZS. f. Phys. **50** (1928), 297.

[7]) C. Pulfrich, ZS. f. wiss. Mikroskopie **38** (1921), 268 und 269.

interferenzfähig sei, viel zu weitgehend. Man wird vielmehr fragen müssen, wie nahe beieinander zwei verschiedene Punkte liegen dürfen bzw. unter welcher kleinen Winkelgröße ihr Abstand am Bezugspunkt erscheinen muß, damit sie noch miteinander interferieren können. Eine derartige Fragestellung nach dem Gültigkeitsbereich einer Behauptung erscheint viel sinnvoller, als die Allgemeingültigkeit dieser Behauptung zu erörtern.

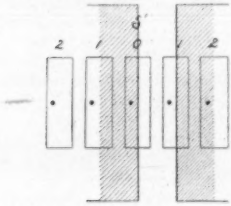


Abb. 2. Von den gezeichneten Beugungsordnungen -2, -1, 0, $+1$, $+2$ sind nur die rechte Hälfte der Ordnung 0 und die linke Hälfte der Ordnung 1 zugelassen. Eine Auflösung findet nicht statt, also sind die nebeneinander gelegenen Teile des Lichtspaltes nicht interferenzfähig. Die Punkte bezeichnen identische Stellen des Spaltes

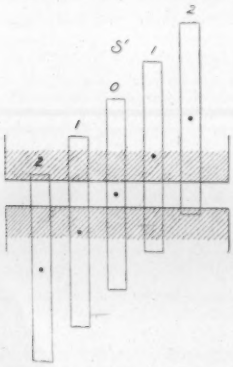


Abb. 3. Durch Drehen des Objektes liegen die einzelnen Beugungsordnungen gestaffelt. Es findet nunmehr bei der dargestellten Art der Abblendung keine Auflösung statt, obwohl alle fünf gezeichneten Ordnungen zur Wirkung kommen. Sie interferieren aber nicht miteinander, also ein Nachweis, daß die übereinander gelegenen Teile des Lichtspaltes nicht interferenzfähig sind

Es wird Fälle geben, in denen man nicht unterscheiden kann, ob zwei Punkte selbstleuchtend oder nichtselbstleuchtend sind. In solchen Fällen wird der berühmte Unterschied zwischen der Abbildung von Selbstleuchtern und Nichtselbstleuchtern, der nach Abbe grundsätzlich immer vorhanden sein soll, in Wirklichkeit gegenstandslos werden.

Es handelt sich nur darum, ob solche Fälle in der Mikroskopie im allgemeinen auftreten oder ob sie etwa nur durch eine besondere Art der Beleuchtung im Mikroskop absichtlich herbeigeführt werden können.

Das soll an dieser Stelle nicht näher untersucht werden, ebenso wenig wie andere Auffassungen der Kohärenz.

II. Die Abbeschen Versuche sind mit Gittern angestellt, lassen sich also zunächst nur auf Objekte übertragen, in denen eine Periode vorhanden ist. Im allgemeinen ist das aber keineswegs der Fall. Man hat vielmehr meist vereinzelte Objekte vor sich.

III. Auch gelten die Fraunhoferschen Gesetze in Strenge nur für unendlich ausgedehnte Gitter. In der Praxis werden vielleicht 10 oder 20 Perioden genügen, um die einfachen Gitterformeln anwenden zu können. Je geringer aber diese Zahl ist, um so mehr treten Nebenmaxima hervor. Ein Gitter ist bekanntlich aufzufassen als Verstärker für die Beugung eines einzelnen Elements, wobei der Verstärkungsgrad freilich nicht für alle Richtungen gleich groß ist. Je kleiner die Zahl der Perioden ist, um so geringer ist der Verstärkungsgrad, um so mehr zeigen sich die Eigenschaften der Einzelelemente.

Deshalb ist es — besonders natürlich in der Nähe der Auflösungsgrenze — von Wichtigkeit, die Optik eines einzelnen Elementes zu untersuchen. Auf die vielen Fragen, die hierbei auftreten, haben wir bereits vor Jahren hingewiesen, so daß man sie jetzt nicht nochmals anzuführen braucht[8]).

Zusammenfassung

Aus den Abbeschen Abbildungsversuchen folgt,

1. daß die Apertur eines Objektivs maßgebend ist für die Abbildung;
2. die Formel für die Auflösungsgrenze und ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge richtig ist;
3. die Ähnlichkeit des Bildes von der Zahl der zugelassenen Beugungsordnungen abhängt;
4. in der hinteren Brennebene des Objektivs sich eine Beugungserscheinung befindet, die in allen Einzelheiten für die Abbildung maßgebend ist.

Nicht beweisbar durch die Abbeschen Versuche ist dagegen,

1. daß die Abbildung von Selbstleuchtern und Nichtselbstleuchtern grundsätzlich verschieden sei;
2. daß die Abbildung im Mikroskop irgendwie anders als in jeder anderen optischen Anordnung verlaufe.

[8]) F. Jentzsch, Grenzen der Mikroskopie usw. Kap. 2: Optik kleiner Einzelteilchen. ZS. f. wiss. Mikroskopie **47** (1930), 153···159.

(Eingegangen am 19. Oktober 1938)

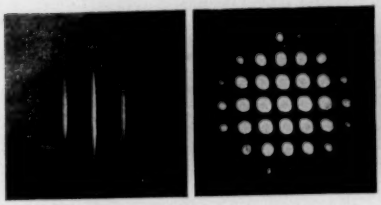


Abb. 1

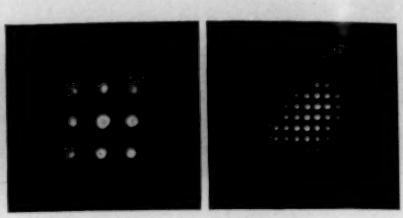


Abb. 2

Abb. 3

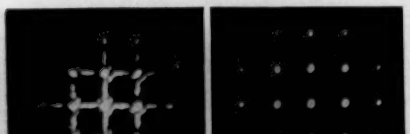


Abb. 4

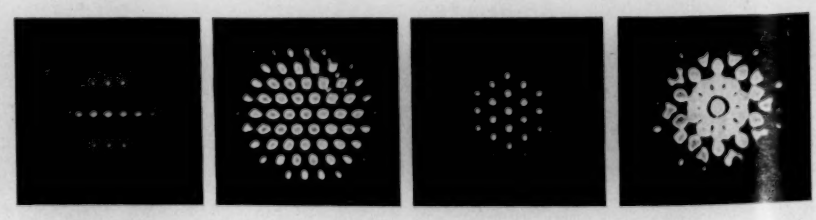


Abb. 5 Abb. 6 Abb. 7 Abb. 8

Abb. 1—8. Vorgetäuschte Gitter mit den zugehörigen Lochblenden-Anordnungen in der hinteren Brennebene des Objektivs

Zur Bilderzeugung im Mikroskop

Von H. Boersch, Berlin-Reinickendorf-Ost
(Mitteilung aus dem Forschungs-Institut der AEG)

Mit 8 Abbildungen auf Tafel XIII

Inhalt. Aufgabenstellung. Versuchsanordnung. Ergebnisse. Anwendungsmöglichkeit. Zusammenfassung.

Bei der mikroskopischen Abbildung eines Gitters entsteht, falls die Beleuchtung mit parallelem Licht erfolgt, in der hinteren Brennebene des Objektivs die Fraunhofersche Beugungsfigur des Gitters. Abbe hat nun gezeigt, daß für eine gegenstandstreue Abbildung möglichst viele Ordnungen dieser Beugungsfigur zur Bilderzeugung beitragen müssen. Durch Ausblenden einzelner Ordnungen wird das Bild dem Gegenstande unähnlich. Insbesondere konnte durch Ausblenden der ungeraden Ordnungen der Interferenzmaxima das Bild eines Gitters mit doppelter Strichzahl erzeugt werden, also mit Strichen, die im Objekt selber nicht vorhanden waren.

Wir haben uns nun darüber hinaus die Aufgabe gestellt, das Bild eines Gitters zu erzeugen, ohne daß sich überhaupt ein Gitter auf dem Objekttisch des Mikroskops befindet. Dazu muß in der hinteren Brennebene des Objektivs eine Lichtverteilung hergestellt werden, die der Beugungsfigur eines Gitters entspricht.

Zu diesem Zwecke ist es zunächst notwendig, die hintere Brennebene annähernd gleichmäßig zu beleuchten und dann in ihr die der Beugungsfigur entsprechende Lichtverteilung durch Ausblenden zu erzeugen. Der Versuch gelingt nicht mit natürlichem Licht, vielmehr muß die Beleuchtung der hinteren Brennebene mit kohärentem Licht erfolgen. Die kohärente Beleuchtung wurde durch die Beugungsfigur einer sehr feinen Lochblende hergestellt, die sich in der Objektebene befand. Der Durchmesser der Öffnung war so klein, daß das Maximum nullter Ordnung ihrer Beugungsfigur die zur Verfügung stehende Fläche in der hinteren Brennebene annähernd gleichmäßig ausleuchtete. In die nun angenähert gleichmäßig und kohärent beleuchtete hintere Brennebene wurden Lochblendenanordnungen gebracht, die hieraus die Lichtverteilung der Beugungsfiguren verschiedener Gitter herausschnitten. Auf diese Weise wurden nur durch Einschieben von verschiedenen Lochblendenanordnungen in die hintere Brennebene des Objektivs Bilder von Strich- und Kreuzgittern[1]) vorgetäuscht (Abb. 1, Tafel XIII).

Zunächst wurden die bei diesen Versuchen entstehenden Erscheinungen verglichen mit den Beobachtungen bei Beugungsversuchen an reellen Gittern.

1. Bei der Beugung an reellen Gittern ist der Abstand der Interferenzmaxima umgekehrt proportional der Gitterkonstanten. Dementsprechend ist die Gitterkonstante der vorgetäuschten Gitter umgekehrt proportional dem Abstand der Löcher in der Lochblendenanordnung (Abb. 2, Tafel XIII).

2. Bei der Beugung an reellen Gittern ist die Breite der Interferenzmaxima umgekehrt proportional der Ausdehnung des Gitters. Dementsprechend ist die Ausdehnung der vorgetäuschten Gitter umgekehrt proportional dem Durchmesser der Löcher in der Lochblendenanordnung (Abb. 3, Tafel XIII).

3. Bei der Beugung an reellen Gittern mit gleichen Gitterkonstanten bestimmt die Gitterstruktur die Intensitätsverhältnisse der Interferenzmaxima. Dementsprechend ergeben Beugungsfiguren mit verschiedenen Intensitätsverhältnissen der Interferenzmaxima, z. B. die in der Abb. 4 (Tafel XIII) gezeigten Lochblendenanordnungen, vorgetäuschte Gitter mit verschiedener Gitterstruktur, aber gleicher Gitterkonstante.

Es ist natürlich auch möglich, Gitter mit rechteckiger oder sechseckiger Basis durch Einschieben entsprechender Blendenanordnungen zu erzeugen (Abb. 5 und 6, Tafel XIII). Bemerkenswert ist dabei, daß die vorgetäuschten Gitter immer ein Symmetriezentrum besitzen[2]). So entsteht bei einer Lochblendenanordnung mit dreizähliger Symmetrieachse ein Gitter mit sechszähliger Symmetrieachse (Abb. 7, Tafel XIII), bei einer Lochblendenanordnung mit fünfzähliger Symmetrieachse ein Bild mit zehnzähliger Symmetrieachse (Abb. 8, Tafel XIII). Das letzte Bild ist noch insofern interessant, als es bekanntlich nur Gitter mit ein-, zwei-, drei-, vier- und sechszähliger Symmetrieachse gibt. Infolgedessen ist auch das hier entstehende Bild mit zehnzähliger Symmetrieachse kein Gitter.

Durch die verschiedenen Lochblendenanordnungen wurden bisher nur die Intensitätsverteilungen in der hinteren Brennebene des Objektivs beeinflußt. Dagegen waren die Phasenbeziehungen in der Brennebene festgelegt durch die Phasenbeziehungen der Beugungsfigur der Lochblende, die sich in der Objektebene befindet. Versuche, durch Einfügen von Planplatten auch die Phasenbeziehungen an einzelnen Orten in der

[1]) Die Aufnahmen wurden hergestellt mit dem kleinen Zeissschen Diffraktionsapparat in Verbindung mit dem Achromatobjektiv Nr. 6 (3,2fache Vergrößerung, numerische Apertur 0,17) und etwa 75facher Nachvergrößerung. Die Löcher in den Lochblendenanordnungen in der Brennebene haben, sofern nicht anders angegeben, einen Durchmesser von 0,3 mm und einen kleinsten Abstand von 1 mm. Die in der Objektebene befindliche Lochblende, die für die kohärente Beleuchtung der hinteren Brennebene sorgt, hat einen Durchmesser von etwa 10^{-4} cm. Sie erscheint bei voller Apertur, wenn also keine Ausblendung in der hinteren Brennebene stattfindet, kleiner als irgendeine Einzelheit in den vorgetäuschten Gittern. Derartige Löcher finden sich beispielsweise in dünnen Aluminiumfolien oder in Silberspiegeln. Da die Größe der vorgetäuschten Gitter proportional der Wellenlänge ist, wurde mit möglichst monochromatischem (grünem) Licht beleuchtet.

[2]) Die Ursache dazu liegt in den Phasenbeziehungen in der Ebene der Ausblendungen.

Brennebene in kontrollierbarer Weise zu ändern, sind im Gange.

Durch Einschieben des Positivs einer Elektronenbeugungs- oder Röntgenstreuungsaufnahme eines Kristallgitters[3]) in die hintere Brennebene wird man dann — nach entsprechender Phasenkorrektur[4]) — das Bild des Kristallgitters im Mikroskop sehen können.

Zusammenfassung

Bei der Abbildung von Gittern im Mikroskop entsteht in der hinteren Brennebene des Objektivs die Fraunhofersche Beugungsfigur des Gitters. Die Aufgabenstellung lautete nun, in dieser Ebene künstlich die Lichtverteilung der Beugungsfigur eines Gitters zu erzeugen und dadurch das Bild dieses Gitters vorzutäuschen, obwohl sich auf dem Objekttisch kein Gitter befindet. Zu diesem Zweck wird die hintere Brennebene angenähert gleichmäßig und kohärent beleuchtet. Eine Lochblendenanordnung schneidet aus dieser Lichtverteilung die gewünschte heraus. Hierdurch wird das Bild eines Gitters vorgetäuscht. Die Zusammenhänge zwischen verschiedenen Lochblendenanordnungen und vorgetäuschten Gittern werden untersucht. Die Versuche ergeben eine Möglichkeit zur Auswertung von Röntgen- oder Elektroneninterferenzaufnahmen von Kristallen. Derartige Interferenzdiagramme sollen an Stelle der Lochblendenanordnungen in die hintere Brennebene des Objektivs gebracht werden. Dann wird nach entsprechender Phasenkorrektur als Bild die Parallelprojektion des Kristallgitters vorgetäuscht.

[3]) Ob außer der Abbildung von Flächengittern auch eine Abbildung von Raumgittern auf diese Weise gelingt, ist zunächst fraglich. Denn wie schon M. v. Laue im Jahre 1920 nachwies [Naturwissensch. **8** (1920), 968], ist eine Abbildung von Raumgittern in einem Übermikroskop, das mit Röntgenstrahlen betrieben würde, nicht möglich; denn infolge des Braggschen Gesetzes tritt nur bei bestimmten Stellungen des Primärstrahles zum Kristall überhaupt ein Interferenzstrahl auf. In diesem Falle würde man nur ein Strichgitter sehen. Die Diskussion ist allerdings nur durchgeführt für den Fall, daß parallele Röntgenstrahlen zur Beleuchtung verwendet werden. Die nähere Betrachtung des Strukturfaktors oder der Ewaldschen Gewichtsfunktion des allgemeinen reziproken Gitters zeigt nun, daß zur Abbildung eines Raumgitters in Parallelprojektion nur notwendig ist, als Beugungsfigur das Bild einer Ebene des reziproken Gitters herzustellen [vgl. auch W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **123** (1929), 537]. Derartige Beugungsaufnahmen können aus anderen Interferenzdiagrammen konstruiert oder direkt durch geeignete Aufnahmeverfahren erzeugt werden [vgl. z. B. W. F. De Jong, J. Bouman u. J. J. De Lange, Physica **5** (1938), 188]. Das zeitliche Nacheinander des Auftretens der Interferenzstrahlen bei diesen Aufnahmeverfahren wird durch die photographische Platte in ein Nebeneinander umgewandelt, wie es zur Bilderzeugung notwendig ist.

[4]) Die Phase selbst kann durch Ausprobieren oder eine gröbere Voruntersuchung festgestellt werden.

(Eingegangen am 4. Oktober 1938; abgeändert eingegangen am 3. November 1938)

Neuere Untersuchungen über Sehschärfe, Auflösungsvermögen der optischen Instrumente und besonders des menschlichen Auges

Von H. Schober, Wien

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Wien)

Inhalt. Rayleighsches Kriterium. — Weber-Fechnersches Gesetz. — Grenze des Auflösungsvermögens und der Sehschärfe nach beiden Gesetzen. — Rechnerische Untersuchungen am Idealauge und praktische Sehschärfenversuche. — Abhängigkeit der Sehschärfe von Beleuchtungsstärke und Farbe. — Neue Fassung der Definition des Auflösungsvermögens.

Das Auflösungsvermögen der optischen Instrumente wird gewöhnlich durch das sogenannte Rayleighsche Kriterium bestimmt, indem man nämlich als Grenze des Auflösungsvermögens das Übereinanderfallen des ersten Beugungsmaximums des einen und des ersten Beugungsminimums des anderen der beiden zu trennenden Punkte festlegt. Dieses Kriterium widerspricht bei punktförmigen Objekten dem sogenannten photometrischen Unterscheidungsvermögen nach dem Weber-Fechnerschen Gesetz, welches behauptet, daß man Lichtunterschiede, die größer als etwa 2 v. H. sind, noch wahrnehmen kann. Berechnet man nämlich nach dem Rayleighschen Kriterium den Lichtverlauf zwischen den beiden Bezugspunkten, so findet man, daß die Bildhelligkeit auch im Grenzfall nicht um weniger als 40 v. H. in der Mitte absinkt. Das würde aber besagen, daß man mit den beiden Bezugspunkten viel näher als bis zum Zusammenfallen des Maximums und Minimums (die beiden Punkte, gleich groß und gleich lichtstark voraussetzt) aneinanderrücken kann. Natürlich muß dabei bedacht werden, daß das Weber-Fechnersche Gesetz in derartigen Fällen quantitativ nur mehr annähernd richtig ist, jedoch in ziemlich weitem Ausmaß noch an Doppelsternen nachgeprüft werden konnte.

Eine gewisse Möglichkeit zur Klärung dieser Frage, die schon in einer früheren Mitteilung[1]) erwähnt wurde, geben peinlich genau ausgeführte Untersuchungen über die Sehschärfe des Auges bei verschiedenen Lichtfarben.

Rechnet man nämlich unter der Annahme einer kreisförmigen Augenpupille, die sicher nicht den wirklichen Verhältnissen entspricht, sondern einen Idealfall darstellt[2]), und unter der Annahme, daß sich das Auge auf den Lichtschwerpunkt akkomodiert, die Abbildung im Auge, so zeigt es sich, daß die durch Beugung an der Augenpupille und durch mangelnde Akkomodationsfähigkeit

[1]) H. Schober u. H. Jung, ZS. f. techn. Phys. **17** (1936), 84···93.

[2]) In Wirklichkeit werden die Fehler eher größer, und dieselbe Überlegung gilt in verstärktem Ausmaß.

bedingten Augenfehler um Größenordnungen stärker wirksam sind als die geometrisch-optisch bedingte Farbenabweichung. Die Abhängigkeit der Sehschärfe von der Lichtfarbe wird also dadurch hervorgerufen, daß infolge der größeren Beugung im roten Licht die Sehschärfe gering ist und dann weiter gegen Blau ansteigen müßte, in Wirklichkeit aber von der grünen Mitte des Spektrums an deshalb wieder absinkt, weil das Auge nicht mehr imstande ist, auf das kurzwellige blaue Licht voll zu akkomodieren. Damit erklärt sich auch die experimentell beobachtete Tatsache, daß gerade das grüne, aber doch polychromatische Quecksilberdampflicht, in dem neben der grünen Linie 5461 Å auch die beiden gelben Linien stark visuell wirksam sind, eine auffallend bessere Sehschärfe ergibt als gerade das monochromatische gelbe Natriumlicht oder gar das weiße Licht.

Vom Verfasser wurden gemeinsam mit Herrn Ing. Wittmann an etwa 20 vollkommen normalsichtigen Beobachtern im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Wien Sehschärfenversuche in Abhängigkeit von Lichtfarbe und Beleuchtungsstärke durchgeführt. Es ergab sich dabei das interessante Resultat[3]), daß die vielfach wegen ihrer Ungenauigkeit berüchtigten Sehschärfenversuche bei Beachtung aller Vorsichtsmaßnahmen so genau gestaltet werden können, daß Fehler von mehr als 5 v. H. eine besondere Seltenheit bilden. Als Vorsichtsmaßregeln sind dabei wesentlich zu beachten: peinlichst genaue Herstellung der für die Sehschärfenmessung bestimmten Landoltschen Ringe, genaueste Kontrolle der Spannung der verwendeten Glühlampen (eine der häufigsten Fehlerquellen früherer Sehschärfenmessungen), peinliche Auswahl der Beobachter hinsichtlich Normalsichtigkeit und Ermüdung, Messen der Beleuchtungsstärken an den Testflächen mit Hilfe von kompensierten und an die Augenempfindlichkeitskurve angeglichenen lichtelektrischen Zellen usw. Die Sehschärfenversuche konnten dabei unter Zuhilfenahme der neuen Gasentladungslichtquellen bis über 10000 Lux ausgedehnt werden.

Es zeigt sich dabei, daß die Sehschärfe des menschlichen Auges keineswegs, wie häufig im Schrifttum angegeben, bei etwa 100 Lux ein Maximum erreicht, sondern daß dieses Maximum erst bei mehreren 1000 Lux erreicht wird. Es ist auch dem Betrage nach bei allen Beobachtern wesentlich höher als bisher angegeben und beträgt etwa 2,3, wobei diese Zahl den Kehrwert des in Minuten gemessenen Winkels zwischen den Mitten der beiden gerade noch trennbaren Objekte bedeutet. Die Lichtfarbe ist auf das Maximum nur insofern von Einfluß, als jene Farben- und Lichtzusammensetzungen, die bei niederen Beleuchtungsstärken eine höhere Sehschärfe bedingen, dieses Maximum auch entsprechend früher erreichen. Die höchste Sehschärfe ergibt das polychromatische Quecksilberdampflicht, wie bereits oben erwähnt. Ihm ist das Natriumlicht um etwa 9 v. H. im Durchschnitt unterlegen, an letzter Stelle steht das Glühlampenlicht, das im Durchschnitt etwa 14 v. H. schlechter ist als das Natriumlicht.

Rechnet man nun in der ebenfalls oben erwähnten Art die vermutlich erreichbare Sehschärfe nach dem Rayleighschen Kriterium aus, so würde sich etwas ganz anderes ergeben, es müßte dann nämlich gerade das Glühlampenlicht die beste Sehschärfe und das Natriumlicht die geringste Sehschärfe aufweisen. Nimmt man aber statt dessen an, daß die beiden Beugungskreise immer so weit aneinanderrücken können, daß der Helligkeitsabfall zwischen den beiden Maxima etwa 10 v. H. beträgt, so kommen beinahe genau dieselben Zahlen heraus, wie sie experimentell beobachtet wurden. Es zeigt sich aber außerdem noch, daß die Wellenlängenabhängigkeit der besten Sehschärfe auch eine Funktion der Beleuchtungsstärke, genauer der Pupillenweite ist, was ebenfalls experimentell bestätigt werden konnte.

Dies alles spricht sehr dafür, daß nicht das an und für sich willkürliche Rayleighsche Kriterium, sondern vielmehr das Weber-Fechnersche Gesetz für die Grenze des Auflösungsvermögens im Auge und damit auch im übertragenen Sinne der optischen Instrumente maßgebend ist, und daß man daher das Auflösungskriterium richtiger so definieren müßte, daß man sagt, die Grenze des Auflösungsvermögens ist dann erreicht, wenn die beiden Beugungsbilder so weit aneinanderrücken, daß der Helligkeitsabfall in der Mitte etwa 10 v. H. beträgt.

Zusammenfassung

Das Rayleighsche Kriterium über das Zusammenfallen von Beugungsmaximum und -minimum und das Weber-Fechnersche Gesetz ergeben nicht dieselbe Grenze für das Auflösungsvermögen. Am Idealauge ausgeführte Rechnungen zeigen, daß beide Kriterien einen verschiedenen Gang der Sehschärfe mit der Lichtfarbe und der Lichtzusammensetzung ergeben. Die an großen Unterlagen ausgeführten Versuche über die Abhängigkeit der Sehschärfe von Lichtfarbe und Beleuchtungsstärke zeigen, daß dem Weber-Fechnerschen Gesetz in der Definition des Auflösungsvermögens eine größere Bedeutung zuzukommen scheint als dem Rayleighschen Kriterium. Die Rechnungen und Versuche geben Anlaß zu einer neuen Definition des Auflösungsvermögens, die eine Verbindung der beiden Kriterien darstellt.

[3]) H. Schober u. K. Wittmann, Das Licht **8** (1938), 199···201.

Die höchst erreichbare Sehschärfe für das normale Auge wird etwa bei 1000 Lux erhalten und beträgt ungefähr 0,4 Bogenminuten. Quecksilberlicht ergibt die beste Sehschärfe, dann folgt Natriumlicht, am schlechtesten ist weißes und rotes Licht.

(Eingegangen am 11. Oktober 1938)

Untersuchungen über das An- und Abklingen des Leuchtvorganges bei Phosphoren

1. Mitteilung

Von A. Schleede und B. Bartels, Berlin

(Vorgetragen von B. Bartels)

(Mitteilung aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule, Berlin)

Mit 14 Abbildungen im Text

Inhalt. 1. Messungen mit einer Zeitkoordinate von 1 s und UV-Anregung (Zeitdauer des Impulses etwa $^1/_5$ s). — 2. Messungen mit einer Zeitkoordinate von $^1/_{25}$ s und einer Impulsdauer von etwa $^1/_{125}$ s. a) UV-Anregung. b) Elektronenanregung 1,5 kV. — 3. Messungen mit einer Zeitkoordinate von $^1/_{10000}$ s und Elektronenanregung 25 kV (Dauer des Impulses etwa $^1/_{20000}$ s). — Zusammenfassung.

Lumineszenzfähige Stoffe sind dadurch gekennzeichnet, daß sie durch geeignete Erregung wie durch Licht kürzerer Wellenlängen oder Kathodenstrahlen zur sekundären Lichtemission erregt werden können. Diese Stoffe, die nach dem Vorgang von Lenard gewöhnlich als Phosphore bezeichnet werden, haben von ihrer Entdeckung an das allergrößte Interesse gefunden. Das kommt in zahlreichen wissenschaftlichen Untersuchungen auf diesem Gebiet zum Ausdruck, wobei diejenigen von Lenard und seinen Schülern besonders hervorzuheben sind. Trotz dieser zahlreichen Untersuchungen und eines riesenhaften Beobachtungsmaterials und trotz vielfacher technischer Anwendung, die die Phosphore gefunden haben, sind wir bis auf den heutigen Tag von einer wirklichen Klärung des Phosphoreszenzvorganges weit entfernt. Das gesamte Erscheinungsgebiet ist so vielseitig und so kompliziert, daß es sehr schwierig ist, zu einheitlichen und zusammenfassenden Gesichtspunkten zu gelangen. Erschwert wird dieses noch besonders dadurch, daß zwar die charakteristischen Erscheinungen, ihre Beobachtung und Messung, in das Gebiet der reinen Physik gehören, die Darstellung und die Synthese der Stoffe dagegen in das Gebiet der Chemie.

Eine der auffallendsten Erscheinungen verschiedener Phosphore ist nun, daß sie auf ganz verschiedenartige Weise auf die erregende Energiequelle reagieren. Es seien zunächst einige Stoffe beschrieben, die bei der nachfolgenden Untersuchung hauptsächlich in den Kreis der Betrachtungen bezogen wurden[1]):

[1]) Wir beschränkten uns auf die Beschreibung und Untersuchung der Eigenschaften bei Zimmertemperatur.

1. Zinkoxyd

Dieses kann unter bestimmten Herstellungsbedingungen lumineszenzfähig erhalten werden[2]). Besonders interessant ist das grüngelb leuchtende Zinkoxyd, dessen Lumineszenzfähigkeit auf geringe Mengen überschüssigen Zinks zurückzuführen ist[3]). Bringt man einen Schirm aus diesem Zinkoxyd in das unsichtbare Licht einer Analysenquarzlampe, so sieht man ein helles Aufleuchten während der Erregung. Nach dem Herausnehmen des Schirmes aus dem Lichtkegel verschwindet das Leuchten sofort.

2. Zinksulfid

Dieses kann auch in reinstem Zustand lumineszenzfähig erhalten werden[4]). Für die Entstehung dieser Leuchtfähigkeit ist ebenso wie beim Zinkoxyd ein Zinküberschuß verantwortlich zu machen, wobei die spektrale Lage der Emission von der Kristallstruktur (Blende hellblau oder Wurtzit dunkelblau) abhängig ist[5]). Ein Schirm aus reinem Zinksulfid leuchtet während der Erregung mit ultraviolettem Licht und zeigt nach Abschalten der Erregung im ersten Moment ein geringes Nachleuchten, das jedoch sehr schnell verschwindet.

Wenn aber das Zinksulfid bei der Herstellung eine kleine Menge Kupfer (etwa $^1/_{20000}$) enthält, dann sieht die Erscheinung ganz anders aus. Ein Schirm aus kupfer-aktiviertem Zinksulfid zeigt während der Belichtung ein schönes grünes Leuchten und nach Abschalten der Erregung noch ein langes Nachleuchten. Das Nachleuchten wird durch die Gegenwart des Kupfers hervorgerufen, während das Leuchten während der Belichtung durch eine Überlagerung der beiden Banden des Zinks und des Kupfers zustande kommt. Das kann man erkennen, wenn man nicht den ganzen Schirm beleuchtet, sondern den Lichtbogen auf dem Schirm abbildet und den Schirm hin und her bewegt. Die Stellen, über die der Lichtbogen herüberstreicht, leuchten blau, hält man den Schirm dagegen still, so geht das blaue Leuchten in Grün über.

3. Silber-aktiviertes Zinkkadmiumsulfid

Dieses kann je nach den Mengenverhältnissen Zink zu Kadmium in allen Spektralfarben von blau bis rotorange leuchten[6]). Das Nachleuchten ist ähnlich demjenigen des reinen Zinksulfids, nur geringer.

[2]) E. Beutel u. A. Kutzelnigg, Sitzber. Wien. Akad. Wiss. Abt. IIb **141** (1932), 437; A. Schleede, M. Richter u. W. Schmidt, ZS. f. anorg. Chem. **223** (1935), 49.

[3]) A. Schleede u. B. Schaefers, erscheint demnächst in den Ber. Dtsch. Chem. Ges.

[4]) A. Schleede mit E. Körner u. B. Bartels: Diss. Körner, Greifswald (1930) und Diss. Bartels, Leipzig (1936).

[5]) A. Schleede u. J. Glassner, erscheint demnächst in den Ber. Dtsch. Chem. Ges.

[6]) A. Guntz, C. R. **177** (1923), 478; Schleede, Körner, Bartels, a. a. O.

4. Manganaktiviertes Zinksilikat

Dieser Leuchtstoff wurde früher besonders für die Herstellung von Röntgendurchleuchtungsschirmen benutzt[7]). Mit ultraviolettem Licht fluoresziert Zinksilikat mit grüner Farbe und klingt beim Abschalten der Erregung scheinbar auch schnell ab. Wenn man dagegen mit dem Lichtbogen auf einen Schirm aus Zinksilikat schreibt, sieht man an dem „Kometenschweif", daß ein deutliches Nachleuchten vorhanden ist.

5. Kalziumwolframat

Das Kalziumwolframat ist ebenso wie das Zinksulfid in reinstem Zustand lumineszenzfähig[8]). Es wird jedoch nur durch Röntgen- oder Kathodenstrahlen zu blauer Lumineszenz angeregt, dagegen nicht von ultraviolettem Licht. Ein Nachleuchten ist beim Kalziumwolframat nicht zu beobachten.

Das Verhalten der Phosphore bei Erregung und insbesondere nach Abschalten der Erregung ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Zu erwähnen sind besonders die Arbeiten von Lenard und seinen Mitarbeitern[9]) und neuerdings von Kiehl[10]). Diese Untersuchungen befassen sich jedoch hauptsächlich mit dem Verhalten nach Abschaltung der Erregung, mit dem Abklingprozeß, während der Anklingprozeß bis heute nur wenig beachtet wurde. Da dieses Ziel jedoch mit den modernen Mitteln der Verstärkertechnik leicht erreichbar schien, wandten wir uns dieser Frage zu mit dem Ziel, neue Fingerzeige bezüglich des Erregungs- und Emissionsmechanismus der Phosphore zu erhalten.

Das Prinzip der von uns für den vorliegenden Zweck in Anwendung gebrachten Versuchsanordnung ist in Abb. 1 wiedergegeben: E ist eine Erregungslichtquelle, also entweder eine UV-Lampe oder eine Kathodenstrahlquelle, die so gesteuert wird, daß sie periodisch einen rechteckigen Erregungsimpuls auf die zu untersuchende Leuchtsubstanz gibt. Der zeitliche Verlauf des sekundär von dem Präparat abgegebenen Lichts wird von einer Photozelle P mit anschließendem Breitbandverstärker auf einem synchron laufenden Oszillographen O registriert. Klingt der Phosphor momentan an und ab — relativ zur Gesamtdauer der Zeitkoordinate —, so erhält man einen rechteckigen Impuls, wie man ihn auch ohne Zwischenschaltung der Substanz erhalten würde. Ist dagegen eine merkbare Nachleuchtzeit vorhanden, so ergeben sich charakteristische An- und Abklingkurven: Bei Einsetzen der Erregung zunächst steiler, dann allmählich langsamerer Anstieg und nach Aussetzen der Erregung plötzlicher und dann langsamerer

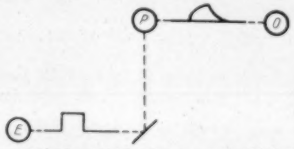


Abb. 1. Aufnahmeprinzip der An- und Abklingkurven

Abfall. Die Messungen wurden mit drei verschiedenen Zeitkoordinaten durchgeführt, und zwar mit:

1. 1 s
2. $4 \cdot 10^{-2}$ s
3. 10^{-4} s

Bei den Messungen mit 1 s wurden die Stoffe nur mit Filter-Ultraviolett, bei den Messungen mit $4 \cdot 10^{-2}$ s mit Filter-Ultraviolett (UV) und Kathodenstrahlen von 1,5 bis 5 kV und die Messungen mit 10^{-4} s mit Kathodenstrahlen von 25 kV durchgeführt. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

1. Messungen mit einer Zeitkoordinate von 1 s und UV-Anregung (Zeitdauer des Impulses etwa $^1/_5$ s)[11])

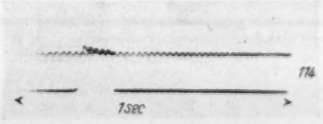


Abb. 2. ZnO bei UV-Anregung

Der Impuls wird vom Zinkoxyd unverändert wiedergegeben.

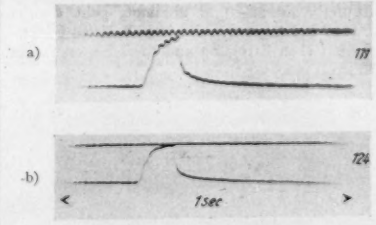


Abb. 3.
a) ZnS (950°) UV-Anregung
b) ZnS·Cu (950°) UV-Anregung

[7]) In neuerer Zeit wurden die Röntgendurchleuchtungsschirme aus Zinksilikat von solchen aus Zinkkadmiumsulfid abgelöst.

[8]) A. Schleede u. T. H. Tsao, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62** (1929), 763. Kalziumwolframat findet bekanntlich praktische Verwendung für die Herstellung von Röntgenverstärkungsfolien.

[9]) P. Lenard u. W. Hausser, Sitzber. Heid. Akad. Wiss. (1912) A 12.

[10]) N. Riehl, Ann. d. Phys. (5) **29** (1937), 636.

[11]) Die in den Abb. 2 und 3 zu bemerkende, sinusförmige Oberwelle stammt von einer bei den späteren Aufnahmen beseitigten 50-Perioden-Einstreuung.

Anders beim Zinksulfid. Die Intensität steigt bei Einstrahlung des Impulses zunächst schnell, dann langsamer an. Nach Aussetzen des Impulses erst steiler, dann langsamer Abfall. Die obere Linie wurde dadurch erhalten, daß die Lichtintensität des Impulses dauernd auf den Phosphor gegeben wurde. Daraus geht hervor, daß beim Aussetzen des Impulses Erregung und Emission miteinander im Gleichgewicht standen. Das reine, unterhalb 1000° hergestellte, Zinksulfid leuchtet, wie wir vorhin sahen, nur wenig nach, das mit Kupfer aktivierte Sulfid dagegen sehr. Trotzdem stimmen die Kurven des reinen und des Kupfer-aktivierten fast vollständig überein. Es kommt darin das schnelle An- und Abklingen der Bande des reinen Zinksulfids und das viel langsamere An- und Abklingen der Kupferbande zum Ausdruck, wie wir es vorhin im Experiment sahen.

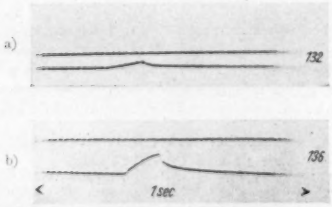


Abb. 4.
a) ZnS (1200°) UV-Anregung
b) ZnS·Cu (1200°) UV-Anregung

Bei Präparationstemperaturen oberhalb 1000° verändert sich die Bande des reinen Zinksulfids in charakteristischer Weise, die Kupferbande dagegen nur wenig. Der Impuls wird vom reinen Zinksulfid kaum wiedergegeben. Die mit dem Kupfer-aktivierten Zinksulfid erhaltene Bande ist daher der Kupferbande zuzuschreiben. Wie langsam die Kupferbande an- und abklingt, geht daraus hervor, daß bei Aussetzen des Impulses das Gleichgewicht zwischen Erregung und Emission erst etwa zur Hälfte erreicht ist.

Abb. 5. ZnS·CdS·Ag UV-Anregung

Das Zinkkadmiumsulfid, wie es heute für die Herstellung von Leuchtschirmen viel in Anwendung gebracht wird, steht mit Bezug auf seine An- und Abklingeigenschaften zwischen dem zuerst gezeigten Zinkoxyd und dem an zweiter Stelle gezeigten Zinksulfid. Bereits in der Mitte des Impulses ist schon fast die Gleichgewichtsintensität erreicht.

2. Messungen mit einer Zeitkoordinate von $^1/_{25}$ s und einer Impulsdauer von etwa $^1/_{125}$ s

a) UV-Anregung

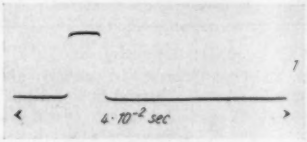


Abb. 6. ZnO UV-Anregung

Auch bei dieser wesentlich geringeren Anregungszeit von $^1/_{125}$ s wird der Impuls noch formgetreu wiedergegeben.

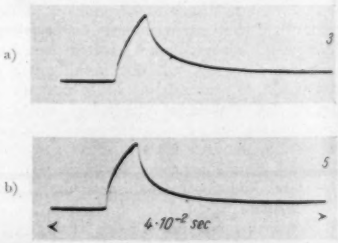


Abb. 7.
a) ZnS (950°) UV-Anregung
b) ZnS·Cu (950°) UV-Anregung

Die Kurven steigen bei der Anregungszeit $^1/_{125}$ s langsamer an und fallen langsamer ab als bei $^1/_5$ s. Die Kurven stimmen überein und sind auf die Bande des reinen Zinksulfids zurückzuführen. Die Kupferbande wird nicht mehr wiedergegeben. Die Gleichgewichtsintensität konnte bei der Versuchsanordnung für $^1/_{25}$ s nicht gemessen werden, doch dürfte sie noch erreicht sein.

b) Elektronenanregung 1,5 kV

Es wurde nunmehr mit der gleichen Impulsdauer von $^1/_{125}$ s zu Elektronenanregung übergegangen. Die Aufnahmen wurden mit 1,5 und 5 kV gemacht. In dem Vortrag will ich mich auf die Versuche mit 1,5 kV und auf die Wiedergabe der wichtigsten Erfahrungen beschränken.

Für die Herstellung dieser Aufnahmen wurde ein diffuses (dekonzentriertes) Kathodenstrahlbündel in Anwendung gebracht. Zinkoxyd gibt, wie nicht anders zu erwarten, den Impuls formgetreu wieder.

Der vom Sulfid wiedergegebene Impuls entspricht etwa dem mit Filterultraviolett erhaltenen, nur ist der Anstieg und der Abfall etwas steiler.

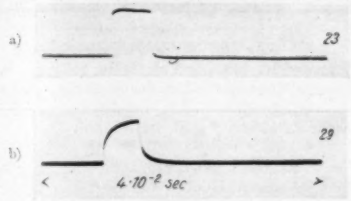


Abb. 8.
a) ZnO Elektronenanregung 1,5 kV dekonzentriert
b) ZnS Elektronenanregung 1,5 kV dekonzentriert

Das war zu erwarten, da nach Lenards Beobachtungen durch Kathodenstrahlen weniger die Dauerzentren als vielmehr vornehmlich die Momentanzentren angeregt werden sollen.

In dieser Feststellung Lenards steckt ein wahrer Kern, doch ist die allgemeine Fassung Lenards viel zu eng. Wir fanden nämlich, daß für die Steilheit des Impulses die Tatsache der Anwendung von Kathodenstrahlen weit weniger maßgeblich ist, als die Leuchtdichte je Flächeneinheit des Präparates.

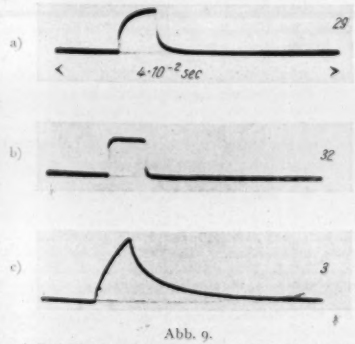


Abb. 9.
a) ZnS Elektronenanregung 1,5 kV dekonzentriert
b) ZnS Elektronenanregung 1,5 kV konzentriert
c) ZnS UV-Anregung

Die Abbildung 9 zeigt vergleichsweise untereinander

die letzte Kurve von Abb. 8 ZnS diffus erregt,
dasselbe Sulfid mit der gleichen Strahlstromstärke, aber konzentriert erregt,
dasselbe Sulfid mit UV erregt.

Es ist eine ausgesprochene Abstufung von der UV-Aufnahme über die dekonzentrierte zur konzentrierten Kathodenstrahlaufnahme vorhanden.

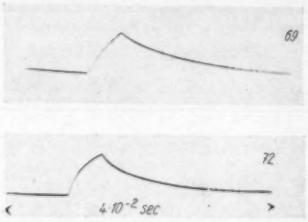


Abb. 10.
a) Zn_2SiO_4 Elektronenanregung 1,5 kV dekonzentriert
b) Zn_2SiO_4 Elektronenanregung 1,5 kV konzentriert

Die mit konzentrierter Erregung, also hoher Leuchtdichte des Präparates gemachte Aufnahme gibt die Form des Impulses bereits recht gut wieder. Hierdurch wird deutlich, weshalb auch sogenannte „nachleuchtende" Stoffe in der Braunschen Röhre ohne wesentliche Störung der Beobachtungsmöglichkeit in Anwendung gebracht werden können.

Einen ganz anderen Verlauf der An- und Abklingkurven zeigt das Zinksilikat, das Mangan als Aktivator enthält. Jedoch ist auch in diesem Fall bei Anregung mit einem konzentrierten Kathodenstrahl der Anstieg und der Abfall etwas steiler.

3. Messungen mit einer Zeitkoordinate von $^1/_{10000}$ s und Elektronenanregung 25 kV (Dauer des Impulses etwa $^1/_{50000}$ s)

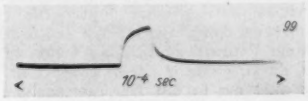


Abb. 11. ZnO Elektronenanregung 25 kV

Bei einer Impulsdauer von $^1/_{50000}$ s wird der rechteckige Impuls nicht mehr richtig wiedergegeben. Immerhin ist das Zinkoxyd am Ende der Zeitachse bereits vollständig abgeklungen.

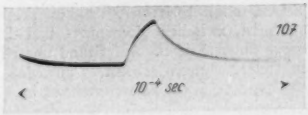


Abb. 12. $CaWO_4$ Elektronenanregung 25 kV

Das Kalziumwolframat klingt langsamer an und ab als das Zinkoxyd, ist aber nach $^1/_{10000}$ s

praktisch abgeklungen. Das letztere konnte durch Messung des durch einen Multiplikator verstärkten Photostroms (μA) festgestellt werden.

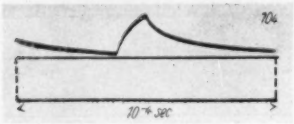


Abb. 13. ZnS·CdS·Ag Elektronenanregung 25 kV

Das Zinkkadmiumsulfid dagegen ist bei Einsetzen des neuen Impulses noch nicht abgeklungen. Die Messung der Stromstärke ließ auf ein unter der Impulskurve ‚liegendes Gleichlicht schließen von größenordnungsmäßig gleicher Lichtsumme wie der Impuls selbst.

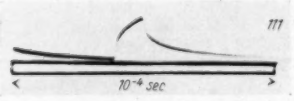


Abb. 14. ZnS·Cu Elektronenanregung 25 kV

Das letzte Bild zeigt eine Aufnahme von kupferaktiviertem Zinksulfid. Die erhaltene Impulskurve entspricht, wie ich vorhin bereits darlegte, bei kurzen Anregungszeiten, derjenigen des reinen Zinksulfids. In diesem Fall übertrifft die Lichtsumme des Gleichlichtes diejenige des Impulslichtes um das 5fache.

Die vorgetragene Arbeit gibt einen gedrängten Querschnitt durch unsere bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiet. Wir haben die Absicht, die Untersuchungsrichtung weiter zu verfolgen, da wir glauben, daß sie geeignet ist, Einblicke nicht nur in den Leuchtmechanismus als solchen, sondern auch in den Aufbau der Phosphore zu geben. Bekanntlich unterscheidet Lenard zwischen Leuchtzentren verschiedener Dauer: Momentanzentren und Dauerzentren. Da, wie schon früher von Lenard gefunden und von Riehl bestätigt wurde, die Abklingkurven keinen diskontinuierlichen, sondern einen kontinuierlichen Verlauf zeigen, schließt Riehl, daß es prinzipiell unmöglich ist, zwischen Momentan- und Dauerzentren zu unterscheiden. Auf Grund unserer bisherigen Untersuchungen scheint es uns, daß diese Schlußfolgerung Riehls zu weitgreifend ist. Nach unserer Ansicht läßt sich die zur Diskussion stehende Frage nur dann lösen, wenn man für die Aufnahmen der An- und Abklingkurven nicht — wie es von Riehl und auch von uns getan wurde — mit Erregungsquellen arbeitet, die sozusagen alles aus den Phosphoren herausholen, sondern nach dem Vorgange Lenards mit definierten Erregungsquellen, d. h. mit den spektralen Erregungsverteilungen des Dauer- und des Momentanleuchtens, wobei die Messungen in Abhängigkeit von der Erregungsintensität durchgeführt werden müßten. Ob es aber möglich sein wird, die Intensitäten begrenzter Spektralbereiche genügend hoch zu steigern, um brauchbare Messungen über kurze Zeiten, wie sie in der vorliegenden Arbeit beschrieben wurden, ausführen zu können, muß die Zukunft lehren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Fa. Telefunken danken die Verfasser für die Überlassung von Apparaten.

Zusammenfassung

Mit einer speziellen Apparatur wurden Phosphore kurzzeitig mit einem rechteckigen Erregungsimpuls (Filter-Ultraviolett und Kathodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit) von der Dauer 10^{-5} s, $4 \cdot 10^{-3}$ s und 0,2 s belichtet und der An- und Abklingvorgang über Zeitdauern von 10^{-4} s bzw. $4 \cdot 10^{-2}$ s und 1 s sichtbar gemacht, wobei die Auflösungsgrenze der Apparatur bei 10^{-6} s bzw. $4 \cdot 10^{-4}$ s und 10^{-2} s lag. Es wurde gefunden, daß der An- und Abklingungsvorgang einander entsprechen, und daß die Kurvenform stark von der Erregungsdichte abhängig ist.

(Eingegangen am 16. Oktober 1938)

Zur Physik der Strahlungsumwandlung durch Leuchtstoffe

Von Michael Schön, Berlin

(Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung Osram-Konzern, Berlin)

Mit 1 Abbildung im Text

Inhalt. Einleitung. — 1. Absorption und Emission der idealen Isolatorkristalle. 2. Der Einfluß der Störstellen. Anregung und Emission. 3. Die Verteilung der Elektronen im oberen Band. Temperaturabhängigkeit der Breite der Emissionsbanden. 4. Die „Anlagerungsstellen" und ihr Einfluß auf die Kinetik des Leuchtvorgangs. 5. Bemerkung über die Kathodenstrahlanregung von Kristallphosphoren. — Zusammenfassung. — Schrifttum.

Einleitung

Unter den lumineszierenden festen und flüssigen Körpern nehmen die Kristallphosphore eine Sonderstellung ein. Während nämlich z. B. bei den fluoreszierenden organischen Stoffen, den Lösungen und Salzen der Seltenen Erden oder bei den Uranylverbindungen der Leuchtvorgang — Anregung und Emission — vollkommen im Innern von Atomen oder Atomgruppen lokalisiert ist, wobei der Leuchtkomplex gegen die Wechselwirkung mit den

Nachbarteilchen infolge einer besonders günstigen Elektronenanordnung geschützt ist, nimmt bei den Kristallphosphoren der ganze Kristallverband am Leuchtprozeß teil.

Der Begriff des Kristallphosphors im engsten Sinne, auf den sich die folgenden Ausführungen beziehen, soll so eingeschränkt werden, daß die Fälle ausgeschlossen seien, in denen nach der Absorption im Grundgitter die Anregungsenergie auf einen Leuchtkomplex übertragen wird, dessen Leuchtelektron jedoch innerhalb seines Verbandes bleibt und das unbesetzte Elektronenband nicht erreicht. Hierzu gehören Phosphore, die mit Seltenen Erden aktiviert sind und möglicherweise auch die mit Thallium aktivierten Alkalihalogenide[1]).

Nachdem einerseits unsere Kenntnisse über den elektrischen Aufbau der Kristalle, andererseits auch unsere experimentellen Erfahrungen nicht nur an den Kristallphosphoren, sondern auch an Halbleitern und Isolatoren in den letzten Jahren wesentlich erweitert worden sind, ist es nun möglich geworden, auch für die Kristallphosphore ein Modell aufzustellen, dessen Aufbau im folgenden an einem eindimensionalen Gitter erläutert werden soll.

1. Absorption und Emission des idealen Isolatorkristalls

Betrachten wir zunächst einen eindimensionalen Isolatorkristall im stöchiometrischen Gleichgewicht mit ungestörter Gitterperiodizität (linke Hälfte der Abb. 1). Das Band mit dem Buchstaben A sei

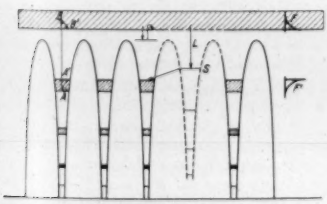


Abb. 1. Lineares Modell eines Kristallphosphors

A Oberstes besetztes Band
B Unterstes freies (Leitfähigkeits-)Band
S Term in der Störstelle
F bzw. F' Temperaturverteilung der angeregten Elektronen im Band B bzw. der positiven Löcher im Band A

das oberste besetzte Band, das mit dem Buchstaben B das unterste freie Band. In den Bändern, die ja $2N$ erlaubte Elektronenzustände enthalten, wobei N die Zahl der Atome des Kristalls ist, sind die Elektronen charakterisiert durch eine vektorielle Größe, den Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}$, der die energetische Lage des Elektrons innerhalb des Bandes angibt. Die Breite der Bänder nimmt mit der energetischen Höhe zu und ist gleichzeitig ein Maß für die Häufigkeit der quantenmechanischen Austauschprozesse. Infolge des Austausches können die Elektronen in den breiten Bändern nicht mehr lokalisiert werden, sondern gehören dem gesamten Kristall an, während die Elektronen in den sehr tief liegenden, praktisch noch scharfen Termen einem bestimmten Atom zugeordnet werden können (z. B. die Leuchtelektronen der Ionen der Seltenen Erden oder die Röntgenelektronen).

Für optische Übergänge gilt die Auswahlregel, daß bei einem Übergang der Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}$ sich weder der Größe noch — im mehrdimensionalen Fall — der Richtung nach ändern kann.

Wenn ein Elektron durch Absorption eines passenden Lichtquants aus dem Niveau A des besetzten Bandes in das Niveau B des freien Bandes angeregt wird, so sinkt das Elektron unter Abgabe der entsprechenden Energie an die Gitterschwingungen in einer Zeit, die wir zu etwa 10^{-12} s abschätzen, an den unteren Rand des Bandes. In etwa der gleichen Zeit wird die Lücke bei A von den höher liegenden Elektronen aufgefüllt und diffundiert an den oberen Rand des unteren Bandes. Wegen der Auswahlregel sind nun die optischen Übergänge von B' nach A', je nach der Anordnung der Ausbreitungsvektoren über das Band, entweder vollkommen verboten oder im dreidimensionalen Fall wegen der Bedingung der Richtungsübereinstimmung sehr unwahrscheinlich. Außerdem ist die Reabsorption der emittierten Lichtquanten sehr groß, da jedem Emissionsvorgang eine mögliche Absorption mit großer Übergangswahrscheinlichkeit entspricht. Insgesamt ist daher bei reinen idealen Isolatorkristallen keine oder nur eine sehr schwache Lichtemission zu erwarten[2]).

2. Der Einfluß der Störstellen. Anregung und Emission

Die Verhältnisse werden vollkommen geändert, wenn z. B. durch den Einbau eines Fremdatoms die Gitterperiodizität an einer bestimmten Stelle gestört wird (punktierte Stelle der Abb. 1). An dieser Stelle bleiben die Terme des entsprechenden Atoms insofern erhalten, als die resonanzartigen,

[1]) Versuche zur Entscheidung dieser Frage sind im Gang.

[2]) Lediglich im kurzwelligeren Gebiet kann unter Umständen nach diesem Modell mit einer schwachen Emission gerechnet werden, da, wie wir noch sehen werden, die Elektronen und auch die Lücken innerhalb der Bänder eine Temperaturverteilung annehmen, so daß bei entsprechend schmalen Bändern für jedes der $2N$-Niveaus eine endliche Besetzungswahrscheinlichkeit und damit eine endliche Wahrscheinlichkeit für einen Übergang vorhanden ist. Diese Emission kann jedoch nur aus schmalen Bändern mit einer Breite von der Größenordnung kT bestehen.

auf der Periodizität des Potentials beruhenden Austauschwirkungen mit den Nachbaratomen wegfallen. Selbstverständlich bleiben die anderen verbreiternden Wirkungen, wie der Kristall-Stark-Effekt bestehen, und die Versuche deuten auch darauf hin, daß diese Terme noch eine beträchtliche Breite besitzen.

Als Bedingung für die Lumineszenz verlangen wir nun, daß der oberste, mit einem Elektron besetzte Term (Term S der Abb. 1) nur soweit oberhalb des oberen Randes des besetzten Bandes liegt, daß unter Abgabe seiner Energie an die Gitterschwingungen das Elektron in die Lücke des Bandes übergehen und diese ausfüllen kann[3]), so daß an der Störstelle ein freier Term entsteht. Wenn der Term unterhalb der oberen Grenze des besetzten Bandes liegt, wird er nach einer etwaigen Strahlungsabsorption seines Elektrons sofort aus dem Band aufgefüllt, so daß die Störstelle nicht angeregt wird.

Als Folge der Absorption im Grundgitter ergibt sich also ein freier Term in der Störstelle. Mit dem erlaubten Übergang der in das obere Band angeregten Elektronen in diesen Term ist die Emission eines Lichtquants verbunden.

Die Anregung kann natürlich auch durch direkte Absorption in der Störstelle erfolgen. Die diesem Vorgang entsprechende schwächere Absorptionsbande ist gegen die des Grundgitters nach langen Wellen verschoben.

Dieser Mechanismus erklärt unter anderem nicht nur den an sich offenbar bimolekularen Charakter (1) des mit der eigentlichen Lichtemission verbundenen Prozesses, sondern enthält auch die von Riehl (2) auf Grund seiner Untersuchungen geforderte Absorption im Grundgitter und die verlustlose Energiewanderung durch den Kristall, über die bereits gemeinsam mit F. Möglich (3) berichtet wurde.

3. Die Verteilung der Elektronen im oberen Band. Temperaturabhängigkeit der Breite der Emissionsbanden

Die Breite der Emissionsbanden wird durch die Breite des unteren Terms, die Temperaturverteilung der Elektronen im oberen Band sowie durch die Schwankungen der Energie des unteren Terms infolge der Gitterschwingungen gegeben. Für die Temperaturabhängigkeit der Breite der Emissionsbanden sind die Änderung der Elektronenverteilung im oberen Band, die im Sinne einer Violettverbreiterung wirkt, die Verlagerung der unteren Grenze des oberen Bandes infolge der verstärkten Schwankungen des Gitterpotentials, die im Sinne einer Rotverschiebung wirkt und schließlich die Änderung der mittleren Lage des unteren Terms maßgebend. Da die energetische Lage dieses Terms infolge der Gitterschwingungen erhöht wird[4]), tritt auch hierdurch eine Rotverbreiterung der Banden ein. Für die violette Halbwertsbreite der Banden, für die demnach nur die Temperaturverteilung der Elektronen im oberen Band verantwortlich ist, wurde dementsprechend an Zinksilikaten zwischen 90° und 700° K eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Wegen der geringen Konzentration der Elektronen im oberen Band ist für sie das Boltzmannsche Verteilungsgesetz in der Form $f(E)\cdot e^{-E/kT}$ anzunehmen, wobei E die vom unteren Rand des oberen Bandes her gerechnete Energie darstellt. Für die Gewichtsfunktion $f(E)$ ergab sich experimentell die Form: $\sqrt{E}$. Das Verteilungsgesetz stimmt also mit dem eines freien dreidimensionalen Gases überein, und die Termdichte nimmt am Rand des Bandes mit $\sqrt{E}$ zu[5]) (4).

4. Die „Anlagerungsstellen" und ihr Einfluß auf die Kinetik des Leuchtvorgangs

Zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Nachleuchtdauer sind wir gezwungen, außer den Termen der Störstellen die Existenz noch weiterer Terme im Gitter anzunehmen, von denen Übergänge nach unten nicht möglich sind. In diese Terme, über deren Natur wir noch keine Aussagen machen können, für deren Existenz aber auch die Erfahrungen an Halbleitern und Isolatoren sprechen, können die Elektronen des oberen Bandes übergehen und sich anlagern, bis sie durch die thermische Bewegung der Kristallatome oder durch Ultraroteinstrahlung aus den „Anlagerungsstellen" wieder in das Leitfähigkeitsband angeregt werden. Wenn der energetische Abstand dieser Terme vom oberen Band so groß ist, daß die thermische Energie nicht zur Befreiung der Elektronen ausreicht, tritt statt der Phosphoreszenz Thermolumineszenz auf.

Für die Reaktionskinetik des Leuchtens haben die Anlagerungsstellen eine besondere Bedeutung. Die eigentliche Leuchtreaktion ist zweifellos bimolekular, da die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Konzentration der angeregten Störstellen und der der Elektronen proportional ist. Unter Berücksichtigung der Anlagerungsstellen konnte ein

[3]) Aus den Energiedifferenzen zwischen Absorptions- und Emissionsbanden bei Silikat- und Sulfidleuchtstoffen erhält man unter Berücksichtigung der Breite der Absorptionsbanden für die Lage dieses Terms Werte, die mit dieser Annahme durchaus verträglich sind.

[4]) Die Potentialkurve dieses Terms muß ja in Abhängigkeit von der Dichteschwankung in der Gleichgewichtslage ein Minimum haben.

[5]) Die Frage der Temperaturabhängigkeit wurde gemeinsam mit K. Birus untersucht. Ein kurzer Bericht hierüber ist im Druck (Verh. d. Dt. Phys. Ges.). Die ausführliche Veröffentlichung wird demnächst erscheinen.

System von Reaktionsgleichungen aufgestellt werden[6]) (5), dessen Diskussion die wesentlichen Tatsachen des Abklingens — Abhängigkeit von Intensität und Dauer der Einstrahlung, die Identität von Momentan- und Dauerleuchten (2), die Temperaturabhängigkeit des Nachleuchtens — erklärte. Wenn jedoch die Konzentration der Anlagerungsstellen sehr viel größer wird als die der angeregten Zentren, nimmt die Elektronenbewegung im Kristall den Charakter einer Diffusionsbewegung an. Wegen der eingeschränkten freien Beweglichkeit der Elektronen wird der bimolekulare Charakter der Leuchtreaktion verdeckt. Im Grenzfall sehr hoher Konzentration der Anlagerungsstellen verläuft sie dann praktisch monomolekular, so daß ein exponentieller Verlauf der Abklingkurve zu erwarten ist.

5. Bemerkung über die Kathodenstrahlanregung von Kristallphosphoren

Abschließend sei noch eine Bemerkung über die Kathodenstrahlanregung von Kristallphosphoren gemacht. Unser Modell bezieht sich nur auf die Teile des Kristallgitters, in denen die Energiebänder vollkommen ausgebildet sind. In den zehn bis hundert Atomschichten an den Oberflächen, in denen sich die Bänder erst ausbilden, und die bei Elektronenanregung gegenüber der optischen bevorzugt angeregt werden, können selbstverständlich die Erscheinungen modifiziert sein. Da außerdem durch Elektronen etwaige adsorbierte Schichten stärker angeregt werden als durch Strahlung, ist bei der Auswertung der mit Elektronenanregung erhaltenen Ergebnisse eine gewisse Vorsicht geboten.

Über viele der hier besprochenen Fragen wurde mit den Herren K. Birus, F. Möglich und R. Rompe eingehend diskutiert, wofür ich auch an dieser Stelle herzlich danken möchte.

Zusammenfassung

Für die Kristallphosphore, die unter den lumineszierenden Stoffen eine Sonderstellung einnehmen, läßt sich ein Modell aufstellen, dessen Aufbau am Beispiel eines eindimensionalen Gitters erläutert wird. Im idealen Isolatorkristall ist wegen der Auswahlregel für den Ausbreitungsvektor und wegen der Reabsorption kein oder nur ein sehr schwaches Leuchten bei Elektronenübergängen zwischen breiten Bändern zu erwarten. „Störstellen", die außerdem noch besonderen Bedingungen entsprechen müssen, können auch im Anschluß an eine Strahlungsabsorption im Grundgitter durch Abgabe eines Elektrons angeregt werden. Der Leuchtvorgang ist mit dem Übergang eines Elektrons aus dem Leitfähigkeitsband in die angeregte Störstelle verbunden. Das Modell erklärt unter anderen sowohl die verlustlose Energiewanderung im Grundgitter wie den grundsätzlich bimolekularen Charakter der Leuchtreaktion. Die Elektronen im Leitfähigkeitsband nehmen, wie experimentell gezeigt werden konnte, eine Temperaturverteilung an, die der eines dreidimensionalen freien Gases entspricht. Die zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit des Nachleuchtens notwendigen „Anlagerungsstellen" der Elektronen können bei sehr hoher Konzentration den bimolekularen Charakter der Leuchtreaktion verwischen. Bei Elektronenstoßanregung werden adsorbierte Schichten sowie die Übergangsschichten an den Kristalloberflächen, für die das Modell nicht gilt, bevorzugt angeregt, so daß bei der Deutung der Ergebnisse eine gewisse Vorsicht geboten ist.

[6]) Eine eingehende Diskussion eines solchen Gleichungssystems vgl. auch (6).

Schrifttum

1. Vgl. z. B. V. Antonow-Romanowsky, Direkter Beweis des bimolekularen Schemas des Ausleuchtens der Zinkphosphore. C. R. Moskau (N. S.) **2** (1936), 97.
2. N. Riehl, Aufbau und Wirkungsweise leuchtfähiger Zinksulfide. Ann. d. Phys. (5) **29** (1937), 70.
3. F. Möglich u. M. Schön, Zur Frage der Energiewanderung in Kristallen und Molekülkomplexen. Naturwiss. **26** (1938), 199.
4. Vgl. auch H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle. Berlin (1936), 56ff.
5. M. Schön, Zum Leuchtmechanismus der Leuchtstoffe. Verh. d. dt. phys. Ges. (3) **18** (1937), 70.
6. D. Blochinzew, Die Kinetik der Phosphoreszenz. Phys. ZS. Sowj. **12** (1937), 586.

(Eingegangen am 13. Oktober 1938)

Aussprache

A. Schleede, Berlin: Der Herr Vortragende bezog sich soeben auf die Untersuchungen von N. Riehl, nach denen das nicht aktivierte und daher störungsstellenfreie und trotzdem lumineszenzfähige Zinksulfid insbesondere bei der Erregung mit x-Strahlen eine fast 100 v. H. Lichtausbeute ergibt. Dazu möchte ich bemerken, daß das reine lumineszenzfähige Zinksulfid keineswegs frei von Störungsstellen ist. In der Blendeform ist das reine Zinksulfid zunächst überhaupt nicht lumineszenzfähig. Erst wenn die Präparationsbedingungen (Glühkristallisation) so beschaffen sind, daß ein teilweiser Übergang in die Wurtzitstruktur stattfindet, wird das reine Zinksulfid lumineszenzfähig. Bei dieser Umwandlung finden Valenzlockerungen im Gitter statt, derart, daß einwertiges oder ungeladenes Zink in das Gitter eingebaut wird. Es ist anzunehmen, daß die Zahl dieser Störstellen im reinen lumineszenzfähigen Zinksulfid besonders groß ist.

Quecksilberdampflampen hoher Leuchtdichte

Von R. Rompe und W. Thouret, Berlin

(Vorgetragen von R. Rompe)

(Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Osram-Konzern, Berlin)

Mit 5 Abbildungen im Text

Inhalt. 1. Allgemeine Eigenschaften. — 2. Technische Durchbildung. — 3. Einige physikalische Eigenschaften der Quecksilberhochdruckentladung. a) Strahlungsgesetz. b) Steigende Kennlinie. c) Kontinuierliche Quecksilberstrahlung. — Zusammenfassung.

1. Allgemeine Eigenschaften

Auf der Physikertagung in Bad Salzbrunn berichteten wir erstmalig[1]) über eine neue Bauform von Quecksilberdampflampen hohen Drucks und hoher spezifischer Belastung (Watt für 1 cm Entladungslänge). Die Vorteile dieser Betriebsbedingungen sind bekanntlich: hohe Leuchtdichte, hohe Lichtausbeute und hohe Intensität der kontinuierlichen Quecksilberstrahlung (hoher Rotgehalt). Die konstruktiven und betriebstechnischen Eigenschaften dieser Lampen versprachen insbesondere wesentliche Vorteile für die Anwendung in Bild- und Scheinwerfergeräten. Wir möchten im folgenden einen kurzen Überblick geben über die Entwicklung, die diese Lichtquelle in der Zwischenzeit erfahren hat. Gleichzeitig berichten wir über einige Erkenntnisse auf dem Gebiet der Physik der Hochdruckentladung, die durch die Ergebnisse der technischen Entwicklung ermöglicht wurden.

Das Hauptkennzeichen der Lampen, für die sich inzwischen die Bezeichnung „kugelförmige Quecksilberhöchstdrucklampen" eingebürgert hat, ist ein genau oder annähernd kugelförmiges Gefäß hoher Wandstärke; das Volumen des Kolbens ist groß gegenüber dem von der Entladung erfüllten Raum. Aus der Möglichkeit, kurze Elektrodenabstände zu verwenden, ergeben sich für optische Zwecke günstige Abmessungen des Leuchtfeldes.

Der Betriebsdruck der Lampen und ihre Leistungsaufnahme je cm Entladungslänge können so abgeglichen werden, daß bei geforderten Lampendaten, wie Leuchtdichte, Wattaufnahme, Betriebsspannung, einerseits Betrieb an gewöhnlichen Netzspannungen ermöglicht wird, andererseits weite Gestaltungsmöglichkeiten der Leuchtflächenabmessungen bestehen. Was die Leuchtdichten dieser Lichtquellen anbetrifft, so haben sich bisher solche von 30···60000 Stilb im Dauerbetrieb und kurzzeitig (für Sekunden) bis zu 250000 Stilb[2]) herstellen lassen.

[1]) R. Rompe u. W. Thouret. ZS. f. techn. Phys. **17** (1936), 377.

[2]) Vgl. z. B. K. Hoffmann, Kolloid-ZS. **83** (1938), 9.

2. Technische Durchbildung

In den Abb. 1···4 sind an Hand einiger bisher zu einer gewissen technischen Reife entwickelten Lampentypen verschiedene durch Herstellungstechnik und Anwendungsgebiet bedingte Ausführungsformen dargestellt. Abb. 1 zeigt eine 500-Wattlampe, in der bereits vor zwei Jahren entwickelten zweisockeligen Form[3]). Da es für viele Zwecke erforderlich schien, wurde diese Type (vgl. Abb. 2) in neuerer Zeit auch in einsockeliger Bauart

Abb. 1. Kugelförmige Quecksilberhöchstdrucklampe, Ausführung mit zwei Sockeln. Leistung: 500 W, mittlere Leuchtdichte: 30000 Stilb

entwickelt. Dies wurde ermöglicht durch die Schaffung einer Mehrfachdurchführung unter ausschließlicher Verwendung von Quarz nach Art der in der Glühlampentechnik üblichen Quetschfüße. In Abb. 3 ist eine 1000-Wattlampe gezeigt, die in der gleichen Bauweise besonders für Bildwefferzwecke entwickelt wurde[4]). Bei dieser Lampe sind zwei Entladungen mit je 500 Watt Leistungsaufnahme unmittelbar nebeneinander in einem Kolben angeordnet, die in unabhängigen Stromkreisen betrieben werden. Es wird hierdurch bei gleichbleibender Leuchtdichte ein annähernd quadratisches Leuchtfeld erzielt. Schließlich ist noch in Abb. 4 eine Lampe der 500-Watt-Type gezeigt, die, wie bei Quecksilberhochdrucklampen für Allgemeinbeleuchtung üblich, in einen Glühlampenkolben eingebaut ist. Die elektrischen und lichttechnischen Daten der beschriebenen 500- und 1000-Wattlampen sind im einzelnen aus der Zahlentafel 1 ersichtlich.

[3]) R. Rompe u. W. Thouret, a. a. O.

[4]) Vgl. O. Höpcke u. W. Thouret, Kinotechnik **20** (1938), 148.

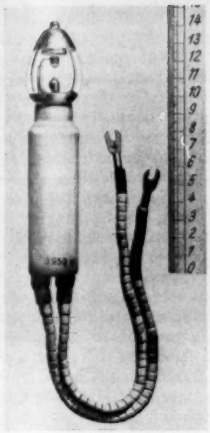


Abb. 2. Kugelförmige Quecksilberhöchstdrucklampe, einsockelige Ausführung. Leistung: 500 W, mittlere Leuchtdichte: 30000 Stilb

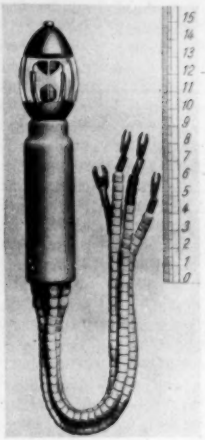


Abb. 3. Kugelförmige Quecksilberhöchstdrucklampe, Bauart mit zwei Entladungen zu je 500 W (rechteckiges Leuchtfeld). Leistung: 1000 W, mittlere Leuchtdichte: 30000 Stilb

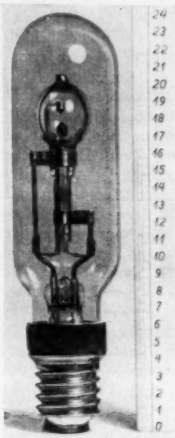


Abb. 4. Kugelförmige Quecksilberhöchstdrucklampe. Leistung: 500 W, mittlere Leuchtdichte: 30000 Stilb (in Glühlampenkolben eingebaut)

Zahlentafel 1

Kugelförmige Quecksilberhöchstdrucklampen 500 W und 1000 W (vgl. Abb. 2 und 3). Äußere Abmessungen, elektrische und lichttechnische Daten

	500 W	1000 W
Außendurchmesser des Kolbens	34 mm	36 mm
Elektrodenabstand	4.5 mm	4.5 mm
Ges. Baulänge (ohne Kabelanschlüsse)	140 mm	150 mm
Lampenspannung	80···85 V	80···85 V
Betriebsstrom	6 A	2 × 6 A
Leistungsaufnahme	500 W	1000 W
Betriebsdruck	etwa 35 at	etwa 35 at
Lichtstärke, horizontal	3000 HK	6000 HK
Lichtstrom	etwa 25000 Hlm	etwa 50000 Hlm
Lichtausbeute	50 Hlm/W	50 Hlm/W
Mittlere Leuchtdichte	30000 sb	30000 sb
Abmessungen der Leuchtfläche	4.5 × 2 mm²	4.5 × 4 mm²

Mit den beschriebenen Ausführungsformen dürften die wesentlichen konstruktiven Grundelemente kugelförmiger Höchstdrucklampen mit zwei und mehr[5]) Elektroden umrissen sein.

[5]) Die bei solchen Mehrfachentladungslampen, insbesondere bei Speisung mit phasenverschobenen Wechselströmen, vorliegenden Verhältnisse sind von J. Kern und H. Krefft eingehend untersucht worden; vgl. die folgende Arbeit: Phys. ZS. **39** (1938), 947.

3. Einige physikalische Eigenschaften der Quecksilberhochdruckentladung

Es ist ein besonderes Kennzeichen des Gebietes der Quecksilberentladungen bei höheren Drucken, daß hier die physikalische Forschung auf die Fortschritte der technischen Entwicklung angewiesen ist. Erst durch die Schaffung von geeigneten druckfesten Quarzgefäßen, von Einschmelzungen genügend hoher Belastbarkeit, von Elektrodenzusammensetzungen und -anordnungen, welche die Schwärzung des Kolbens im Betriebe auf ein Minimum verringern, wurden systematische Messungen an Quecksilberentladungen bei Drucken über 10 at ermöglicht. Andererseits lieferte die fortschreitende physikalische Erkenntnis des öfteren wertvolle Hinweise für die technische Entwicklung, von denen z. B. die Zusammenhänge zwischen Leuchtdichte, Druck, Leistung usw. erwähnt seien[6]). Einige weitere Beiträge zu dieser Wechselwirkung zwischen Forschung und Entwicklung seien im folgenden kurz angeführt.

a) Strahlungsgesetz. Es wird für Quecksilberentladungen bei hohen Drucken ein Gesetz für die Ausstrahlung J_ν in einer Linie angenommen, welches im wesentlichen gegeben ist durch

$$J_\nu = N^* \cdot h\nu \cdot A e^{-\frac{\Theta_\nu}{T}}, \qquad (1)$$

[6]) R. Rompe u. W. Thouret, a. a. O.

wobei ν die Frequenz der Linie, A eine „wirksame" Übergangswahrscheinlichkeit, Θ_e die Anregungsspannung des oberen Terms der Linie, T die Temperatur der Entladung, N^* die Zahl der angeregten Atome bezeichnen.

Bekanntlich[7]) läßt sich dieses Gesetz mit erstaunlicher Annäherung auf die linienhafte Ausstrahlung von Hochdruckentladungen anwenden. Erstaunlich deshalb, weil bei den relativ hohen Dichten und Temperaturen die Konzentrationen angeregter Atome immerhin so beträchtlich sind[8]), daß eine starke Reabsorption und deshalb ein Strahlungsgesetz nach Art des Wienschen zu erwarten wäre.

Wie kürzlich durch systematische Untersuchungen der Linienverbreiterung in Quecksilberentladungen an der unteren Grenze des hier in Frage kommenden Druckbereichs (17 at) gezeigt werden konnte[9]), beruht die Gültigkeit des Strahlungsgesetzes (1) auf der Tatsache der sehr beträchtlichen Termverbreitung. Diese ist für den $2\,{}^1P_1$-Term auf Resonanzwechselwirkung, für die $3\,{}^{1,3}D$-Terme auf Starkeffekt-Elektronenstößen, für die $2\,{}^3P$-Terme auf statistische Ursachen zurückzuführen. Die Verbreiterungen betragen etwa das 10000fache der natürlichen Breite, wodurch der Einfluß der Reabsorption bekanntlich sehr stark herabgesetzt wird. Andererseits werden die beiden Resonanzlinien durch Selbstumkehr so stark geschwächt, daß sie in der Leistungsbilanz der Entladung nicht in Erscheinung treten. Über die Sicherung der Anwendbarkeit des Strahlungsgesetzes (1) hinaus lieferten diese Untersuchungen der Linienbreiten noch ein weiteres Ergebnis: Falls die Reabsorption klein ist, muß die Leuchtdichte zweier hintereinandergestellter Bögen gleich der Summe der Leuchtdichte der einzelnen Bögen sein bzw. die Leuchtdichte eines Bogens durch Spiegelabbildung in sich selbst erhöht werden können. Experimentell ergab sich, daß bei einer räumlich gedrängten Anordnung, wie sie die oben erwähnte 1000-Wattlampe (Abb. 3) ermöglicht, eine Leuchtdichte in der Ebene durch beide Bogenachsen auftritt, welche innerhalb der Meßgenauigkeit gleich der Summe der beiden Einzelleuchtdichten ist (es ergaben sich bis zu 96 v. H. der Summe beider Einzelleuchtdichten).

b) Steigende Kennlinie. Aus den Ähnlichkeitsgesetzen der Hochdruckentladung[10]) ergibt sich nach Elenbaas für den Zusammenhang zwischen Gradient und Leistung:

$$G \sim \frac{L^{1/3}}{(L-B)^{1/3}}. \qquad (2)$$

[Es bezeichnen: G den Gradienten, L die Leistung je cm Entladungslänge, $(L-B)$ die als Strahlung abgeführte Leistung.]

Nach dieser Formel sollte man für Entladungen mit L groß gegen B eine steigende Kennlinie erwarten. Wie wir feststellen konnten[11]), trifft diese Voraussage nicht nur für den von Elenbaas[12]) behandelten Fall der Entladung in zylindrischen Rohren, sondern anscheinend allgemein für Entladungen eines Typs zu, den wir als „konvektionsstabilisiert" bezeichnen wollen. Dieses sind Hochdruckentladungen, bei welchen, wie Steenbeck[13]) gezeigt hat, die Kontraktion fast ausschließlich auf Ausbildung starker Konvektion beruht.

Wesentliche und kennzeichnende Eigenschaften dieser Entladungsart sind folgende: der Durchmesser der eingeschnürten Entladung ist in erster Näherung unabhängig von der der Entladung zugeführten Leistung, d. h. von Gradient, Stromstärke und Druck. Diese Tatsache ist an den uns hier interessierenden kurzen Entladungen in Quecksilberdampf bei Drucken von 15···60 at in hinreichender Genauigkeit gegeben[14]). Die Leistungsabgabe erfolgt zu einem wesentlichen Teil durch wenig reabsorbierte Strahlung, so daß die Anwendung eines Exponentialgesetzes nach Art von (1) möglich ist. Unter diesen Voraussetzungen läßt sich zeigen[15]), daß die Beziehung (2) Gültigkeit haben muß, die in allgemeiner Form für den Zusammenhang von G und Stromstärke I wie folgt lautet:

$$G \sim I^{\frac{2\Theta_A - \Theta_i}{2\Theta_A + \Theta_i}} \qquad (3)$$

Eine gewisse Schwierigkeit in der quantitativen Prüfung dieser Beziehung liegt darin, daß Θ_A die zunächst nicht unmittelbar bekannte mittlere Anregungsspannung der emittierten Gesamtstrahlung und Θ_i die wirksame Ionisierungsspannung ist, welche bei hohen Dichten erheblich unter der für kleine Dichte ermittelten Ionisierungsspannung liegt. Andererseits kann rückwärts aus einem experimentell ermittelten Anstieg der Charakteristik unmittelbar auf die Größen Θ_A und Θ_i geschlossen werden. Wir haben solche Messungen ausgeführt und in der Tat steigende Kennlinien erhalten, wie z. B. aus Abb. 5 hervorgeht, für deren nähere Diskussion wir auf eine demnächst erscheinende Arbeit verweisen.

Die praktische Bedeutung der hier behandelten Eigenschaft der Quecksilberhöchstdruckentladung ist folgende: Es lassen sich Gasentladungslicht-

[7]) Z. B. W. Elenbaas, Physica **2** (1935), 169.
[8]) K. H. Riewe u. R. Rompe, ZS. f. Phys. **111** (1938), 79.
[9]) R. Rompe u. P. Schulz, ZS. f. Phys. **108** (1938), 654; **110** (1938), 223.
[10]) W. Elenbaas, Physica **2** (1935), 169.
[11]) R. Rompe u. W. Thouret, Verh. d. Dt. Phys. Ges. **19** (1938), 46.
[12]) W. Elenbaas, Physica **1** (1934), 211, 673.
[13]) M. Steenbeck, ZS. f. techn. Phys. **18** (1937), 593.
[14]) R. Rompe u. W. Thouret, a. a. O.
[15]) R. Rompe u. W. Thouret, Verh. d. Dt. Phys. Ges. **19** (1938), 46.

quellen wegen ihrer fallenden Kennlinie im allgemeinen nur mit Vorschaltgerät betreiben (Drosseln, Widerstände). Eine Entladung mit steigender Kennlinie benötigt hingegen keinen oder nur sehr geringen Stabilisierungswiderstand. Dies bedeutet, zumindest bei Gleichstrombetrieb, eine wesentliche Verbesserung des nutzbaren Wirkungsgrades der Lichtquellen.

c) Kontinuierliche Quecksilberstrahlung. Zu den am wenigsten geklärten Erscheinungen der Quecksilberentladung gehört der kontinuierliche Untergrund, der technisch infolge der auf ihn zurückzuführenden Erhöhung des Rotgehaltes (bisher erreichter Wert: 8···9 v. H. gegenüber 12 v. H. des natürlichen Tageslichtes) der Strahlung eine sehr große Rolle spielt. Es erscheint zur Zeit jedoch sicher, daß die kontinuierliche Strahlung auf

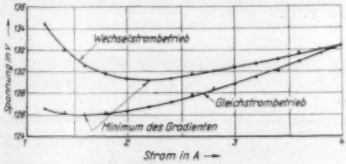


Abb. 5. Steigende Kennlinie der Quecksilberhochdruckentladung. Aufgenommen an einer Lampe mit einem Elektrodenabstand von 30 mm, Rohrdurchmesser 8 mm, Betriebsdruck etwa 5 at. (Handelsübliche Quecksilberhochdrucklampe der Type HgQ 500)

mehrere voneinander unabhängige Ursachen zurückgeht, welche wir kurz aufzählen wollen.

1. Nach Unsöld[16]) muß man annehmen, daß durch Übergänge freier Elektronen in höhere Terme ionisierter Atome (Rekombination) unter gleichzeitiger Verschmierung der Seriengrenzen infolge der hohen Dichte eine Strahlung in der richtigen Größenordnung und spektralen Energieverteilung auftritt.

2. Es ist ferner anzunehmen, daß die Strahlung von Quecksilberquasimolekeln in gewissen spektralen Bereichen, wie zwischen 6000 und 6500 Å, 4500 und 4800 Å, 3000 und 3400 Å eine Rolle spielt[17]).

3. Es können höhere Terme infolge starker Wechselwirkung mit nicht angeregten Atomen eine kontinuierliche Strahlung emittieren. Ein Hinweis ist dafür die starke Intensitätsabnahme der von Termen mit $n > 4$ ausgehenden Linien[18]).

Es ist nun die Aufgabe einer im Gange befindlichen Untersuchung, den Einfluß dieser drei Faktoren und gegebenenfalls noch unbekannter weiterer zu klären und dadurch der technischen Entwicklung die Wege zu einer Verbesserung der Hg-Lichtquellen auch in dieser Richtung zu weisen.

[16]) A. Unsöld, Ann. d. Phys., Sommerfeld-Festschrift (1938).
[17]) Vgl. auch F. Rössler, ZS. f. Phys. **110** (1938), 352.
[18]) R. Rompe u. P. Schulz, a. a. O.

Zusammenfassung

Es wird ein kurzer Überblick über die bisherige Entwicklung der „kugelförmigen Höchstdrucklampen" gegeben. Die Haupteigenschaften von einigen gegenwärtig zu einer gewissen technischen Reife entwickelten Bauarten für Bild- und Scheinwerferzwecke werden beschrieben. Außerdem wird über einige neuere Erkenntnisse auf dem Gebiete der Physik der Hochdruckentladung zusammenfassend berichtet: Das Strahlungsgesetz des Quecksilberdampfes bei hohen Dichten wird durch die verschwindende Reabsorption gekennzeichnet, die ihrerseits auf starker Linienverbreiterung beruht. Die Kennlinie der Hochdruckentladung ist bei hohen Leistungen steigend. Für die starke kontinuierliche Strahlung des Quecksilberdampfes bei hohen Dichten sind verschiedene, wahrscheinlich voneinander unabhängige Ursachen anzunehmen.

(Eingegangen am 13. Oktober 1938)

Aussprache

W. Hanle, Göttingen: Kann man die „wirksame Ionisierungsspannung" bei der Hg-Hochdruckentladung gewissermaßen als das Mittel der Ionisierungsspannungen aus dem Grundzustand und den angeregten Zuständen, insbesondere dem metastabilen angeregten Zustand, ansehen?

R. Rompe, Berlin: Dies ist nicht ohne weiteres möglich. Es kommt vielmehr die Erniedrigung der Ionisierungsspannung wahrscheinlich durch eine Verschmierung der hohen Terme als Folge der kleinen mittleren Atomabstände bei der hohen Dichte zustande.

Eigenschaften der Quecksilberhochdrucklampen mit mehreren Entladungsbögen

Von J. Kern und H. Krefft, Berlin

(Vorgetragen von J. Kern)

(Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Osram-Konzern, Berlin)

Mit 9 Abbildungen im Text

Inhalt. 1. Die Gestalt des Lichtbogens bei den Höchstdrucklampen. 2. Die Quecksilberhochdrucklampen mit mehreren Elektroden als Lichtquellen hoher Leuchtdichte. 3. Eigenschaften der Mehrelektrodenlampen bei Betrieb mit Gleich- und Wechselspannung. 4. Eigenschaften der Mehrelektrodenlampen bei Betrieb mit phasenverschobenen Wechselspannungen. 5. Zusammenfassung.

1. Die Gestalt des Lichtbogens bei den Höchstdrucklampen

Die Leuchtdichte der Quecksilberhöchstdruckentladung ist im wesentlichen durch die Höhe des

Dampfdruckes und die Größe der Leistungsaufnahme je cm Bogenlänge bedingt[1]). Sie kann fernerhin noch durch künstliche Einengung des Entladungsbogens in engen Kapillaren gesteigert werden. Auf diesen Eigenschaften der Entladung beruhen die zur Zeit bekannten wassergekühlten Kapillarlampen und die luftgekühlten Kugellampen. Infolge ihrer hohen Leuchtdichte finden diese Lampen vielseitige Anwendung in der Optik. In manchen Fällen, z. B. bei der Projektion, wird eine ungefähr quadratische oder kreisförmige Symmetrie der Lichtquelle gefordert.

Welche Möglichkeiten bietet nun die Quecksilberhöchstdruckentladung zur Herstellung einer Lichtquelle, die neben einer hohen Leuchtdichte eine kreissymmetrische Gestalt hat? Von den zur Zeit vorhandenen zwei Arten von Quecksilberhöchstdrucklampen hoher Leuchtdichte ist die wassergekühlte Kapillarlampe[2]) zur Lösung dieser Aufgabe nicht geeignet, da bei dieser Lampe infolge der Einengung des Entladungsbogens in einer engen Kapillare von 1 bis 2 mm innerem Durchmesser die längliche Form des Lichtbogens besonders stark ausgeprägt ist. Grundsätzlich günstiger ist die kugelförmige Lampenart[3]), da hier der Lichtbogen, der in einem kugelförmigen Quarzgefäß von etwa 30 mm Durchmesser untergebracht ist, bei einer geringen Länge von 4···5 mm verhältnismäßig breit ist. Will man mit einer solchen Lampe eine Leuchtdichte von z. B. 30000 HK/cm² erzeugen, so muß man dem Lichtbogen bei etwa 35 at Druck und einem Elektrodenabstand von 4,5 mm etwa 500 W zuführen. Die Breite des Bogens ist dabei etwa 2 mm. Soll nun bei der gleichen Leuchtdichte die Leuchtfläche auf eine quadratische Gestalt bei gleichem Elektrodenabstand vergrößert werden, so muß die Leistung entsprechend der Flächenvergrößerung verdoppelt werden. Die Verdoppelung der Leistung des Lichtbogens, z. B. durch entsprechende Erhöhung der Stromstärke, ist aber zur Herstellung einer quadratischen Leuchtfläche allein nicht ausreichend, da sich die Breite des Lichtbogens mit der Stromstärke bei diesen Lampen nur unwesentlich ändert.

2. Die Quecksilberhochdrucklampen mit mehreren Elektroden als Lichtquellen hoher Leuchtdichte

Die Aufgabe, eine Hochdrucklampe hoher Leuchtdichte mit ungefähr quadratischer Gestalt des Lichtbogens herzustellen, wurde in neuartiger Weise dadurch gelöst, daß zwei und mehr Lichtbögen in nahem Abstand voneinander angeordnet wurden. Bei diesen neuerdings entwickelten Mehrelektrodenhöchstdrucklampen befinden sich um den Lichtschwerpunkt 3 oder mehr feste Glühelektroden (Abb. 1). Werden diese Elektroden in geeigneter Weise mit Strom versorgt, so entsteht bei geringem Elektrodenabstand von einigen Millimetern und hohem Dampfdruck von z. B. 50 at eine Lichtquelle hoher Leuchtdichte, die den mit großer Leistungszufuhr gespeisten Raum zwischen den Elektroden zum großen Teil ausfüllt.

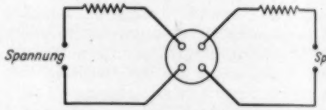


Abb. 1. Schaltung einer 4poligen Mehrelektrodenlampe, bei der jede der beiden Spannungen an zwei nebeneinanderliegende Elektroden geführt ist

Bei diesen Lampen bestehen nun viele Möglichkeiten sowohl hinsichtlich der Zahl der Elektroden als auch der Art der Schaltung der Elektroden an die Spannungsquelle. Außerdem findet, wie die Versuche gezeigt haben, eine in manchen Fällen verwickelte gegenseitige Beeinflussung der entstehenden Entladungsbögen statt. Die Untersuchungen zeigten jedoch, daß das Verhalten solcher Entladungen auf einfache Grunderscheinungen zurückgeführt werden kann, deren Kenntnis das Verhalten der Entladungen in jedem besonderen Falle überschauen läßt. Die Eigenschaften solcher Mehrelektrodenhöchstdrucklampen sollen daher an Hand einiger grundsätzlich und praktisch wichtigen Lampen besprochen werden.

3. Eigenschaften der Mehrelektrodenlampen bei Betrieb mit Gleich- und Wechselspannung

Legt man zunächst nach Abb. 1 an je zwei nebeneinanderliegende Elektroden Spannung[4]) an,

Abb. 2. Entladungsbild einer 4poligen Mehrelektrodenlampe bei Schaltung nach Abb. 1

so erhält man zwei nebeneinanderverlaufende Entladungsbögen (Abb. 2). Bei großem Abstand der beiden Bögen ist zwischen diesen noch ein dunkles

[1]) Vgl. z. B. H. Krefft, in diesem Heft, S. 944.
[2]) C. Bol, W. Elenbaas u. W. de Groot, Der Ingenieur **50** (1935), 83.
[3]) R. Rompe u. W. Thouret, ZS. f. techn. Phys. **17** (1936), 377; **19** (1938), 352.
[4]) Die beiden Spannungsquellen sollen sowohl bei dieser Schaltung als auch bei Schaltung nach Abb. 5 als elektrisch voneinander getrennt gedacht werden, da es die Betrachtung erleichtert. Einfache praktische Schaltungen werden an anderer Stelle mitgeteilt.

Gebiet vorhanden, das um so mehr an der Lichtemission teilnimmt, je mehr die beiden Bögen aneinander genähert werden. Man erhält so eine schon recht gut ausgeleuchtete, fast quadratische Leuchtfläche. Bei zu großer Annäherung der beiden Elektrodenpaare, wenn also die Lichtbögen lang sind im Verhältnis zum Abstand der Elektrodenpaare, vereinigen sich die beiden Bögen zu einem einzigen Bogen. Diese Vereinigung hat zwar eine

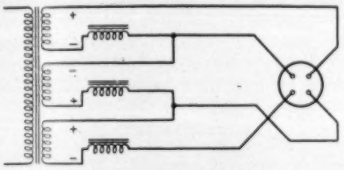


Abb. 3. Schaltung einer 4poligen Mehrelektrodenlampe zur Erzeugung von 3 Entladungsbögen. N-förmige Entladung. (Vgl. Abb. 4)

Erhöhung der Leuchtdichte zur Folge, das Verhältnis von Länge zur Breite des Bogens hat sich aber nur unwesentlich verbessert, wenn auch der Bogen etwas verbreitert wird. Man wird also die Elektroden in solcher Entfernung voneinander anordnen, daß die beiden Bögen eng nebeneinanderliegen. Bei Verdoppelung des Lichtstromes ist dann die Lichtbogengestalt nahezu quadratisch.

Es gelingt nun, die Leuchtdichteverteilung noch gleichmäßiger zu gestalten, indem man einen dritten Lichtbogen über eine Diagonale des von den Elektroden gebildeten Vierecks erzeugt. Das läßt sich z. B. durch die in Abb. 3 angegebene Schaltung erreichen, in der die drei Sekundärwicklungen des Transformators unter Vorschaltung der Drosseln mit den Elektroden verbunden sind.

Abb. 4 zeigt eine solche N-förmige Entladung. Bei geeigneter Anordnung der Elektroden und

Abb. 4. Entladungsbild einer 4poligen Mehrelektrodenlampe bei Schaltung nach Abb. 3

hohem Druck vereinigen sich die drei entstehenden Bögen zu einer einzigen, etwa quadratischen Leuchtfläche. Die einzelnen Entladungsbögen sind nicht mehr voneinander zu unterscheiden.

Einen vierten Lichtbogen über die zweite Diagonale zu legen, ist nun nicht ohne weiteres möglich, wie sich aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen ergibt.

4. Eigenschaften der Mehrelektrodenlampen bei Betrieb mit phasenverschobenen Wechselspannungen

In den bisher gezeigten Fällen wurden die Elektroden in solcher Weise an die Stromquelle angeschlossen, daß die Entladungsbögen nebeneinander lagen. Man kann nun nach Abb. 5 die Spannungen auch an die in der Diagonale gegenüberliegenden Elektroden führen, so daß sich die Lichtbögen durchkreuzen müßten. Wird eine der beiden Spannungen allein eingeschaltet, so entsteht ein Entladungsbogen über die zugehörige Diagonale. Schaltet man aber beide Stromkreise ein, so sollte man zunächst erwarten, daß zwei sich durchkreuzende Lichtbögen entstehen. Das ist jedoch nicht der Fall. Vielmehr entstehen zwei Entladungsbögen über die Seiten (etwa von *1* nach *1'* und von *2* nach *2'* in Abb. 5). Nach den bisherigen Versuchen gelang es nicht, zwei Hochdruckbögen so zu betreiben, daß sie sich durchschneiden. Verfolgt man den Stromkreis, so sieht man, daß die

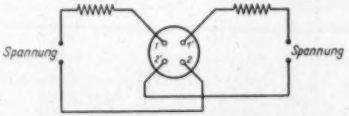


Abb. 5. Schaltung einer 4poligen Mehrelektrodenlampe, bei der jede der beiden Spannungen an zwei diagonal gegenüberliegende Elektroden geführt ist

beiden elektrisch voneinander getrennten Stromkreise sich in Reihe geschaltet haben, und zwar so, daß die Spannungen der beiden Stromquellen sich addieren. Je nach der Polarität entstehen also zwei in waagerechter oder in senkrechter Richtung parallel verlaufende Lichtbögen.

Genauere Untersuchungen der Frage, warum sich zwei Hochdruckbögen nicht durchkreuzen, sind noch nicht angestellt worden. Daß der Entladungsweg über die beiden Seiten kürzer ist als über die beiden Diagonalen, ist unseres Erachtens keine genügende Begründung. Vielmehr scheint die verschiedene Bewegungsrichtung der Entladungsträger eine Rolle zu spielen, wie sich z. B. aus folgendem Versuch ergibt. Schaltet man nach Abb. 1, wie oben ausgeführt, so bekommt man nur dann zwei senkrecht verlaufende Bögen nach Abb. 2, wenn die Polarität der beiden oberen bzw. der beiden unteren Elektroden gleich ist. Anderenfalls schalten sich hier schon, obwohl die beiden Bögen sich nicht zu durchkreuzen brauchen, die beiden Stromkreise in Serie, sobald die beiden Bögen in eine ausreichende Nähe gekommen sind. Es entstehen dann zwei horizontal verlaufende Bögen. Bei größeren Elektrodenabständen, wo die verschiedene Bewegungsrichtung der Entladungsträger zu gegenseitigen

Störungen offenbar keinen Anlaß geben kann, findet die Hintereinanderschaltung auch nicht statt.

Das bisher beschriebene Verhalten mehrerer Entladungsbögen gilt für den Betrieb sowohl mit Gleichstrom als auch mit Wechselstrom. Bei Wechselstrom besteht jedoch noch die Möglichkeit, die Phase der beiden z. B. nach Abb. 5 geschalteten Spannungen gegeneinander zu verschieben. Abb. 6e zeigt eine Aufnahme einer solchen Entladung bei 90° Phasenverschiebung der beiden Spannungen. Durch die Phasenverschiebung ist eine gut ausgeleuchtete, kreissymmetrische Leuchtfläche der Lichtquelle erreicht worden.

Das Auge sieht hierbei die Summation einer ganzen Reihe während der Periode zeitlich aufeinanderfolgender Lichtbögen (vgl. Abb. 6a···6d).

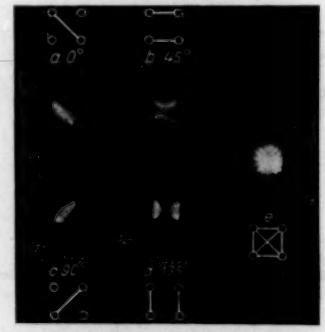


Abb. 6. Gesamtbild (e) und zeitliche Folge (a···d) der Lichtbögen während einer Halbperiode bei 90° Phasenverschiebung der beiden Spannungen bei Schaltung nach Abb. 5

Zur Erklärung dieses Verhaltens sind in Abb. 7 die beiden um 90° verschobenen sinusförmigen Spannungen dargestellt. Bei der mit o bezeichneten Phasenlage ist die Spannung an den Elektroden *1', 2'*

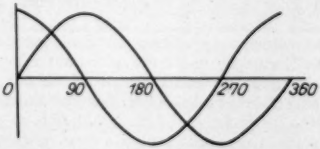


Abb. 7. Zwei um 90° phasenverschobene Sinuskurven. Verlauf der Spannungen an den Elektrodenpaaren *1, 2* und *1', 2'* nach Abb. 5

in Abb. 5 Null, die Spannung an den Elektroden *1, 2* hat dagegen ihren maximalen Wert. Infolgedessen entsteht ein Lichtbogen von *1* nach *2* (Abb. 6a) über die Diagonale. Beim Phasenwinkel 45° sind beide Spannungen gleich groß. Da sich die Lichtbögen, wie oben ausgeführt, nicht durchkreuzen können, schalten sich die Kreise in Serie und es entstehen Entladungsbögen über die waagerechten Seiten (Abb. 6b). Bei 90° hat die Spannung an den Elektroden *1', 2'* ihr Maximum, während die Spannung an den Elektroden *1, 2* Null ist. Es erfolgt eine Entladung über die andere Diagonale von *1'* nach *2'* (Abb. 6c). Bei 135° sind die Spannungen wieder gleich groß, jedoch hat die eine Spannung ihre Polarität gewechselt. Infolgedessen entstehen jetzt Entladungsbögen über die senkrechten Seiten (Abb. 6d). Als Gesamtbild entsteht eine kreisförmige Leuchtfläche hoher Leuchtdichte. Es sei

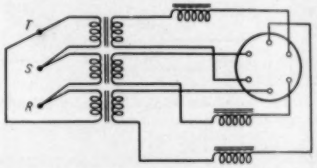


Abb. 8. Schaltung einer 6poligen Mehrelektrodenlampe an einen Drehstromtransformator

hierbei darauf hingewiesen, daß sich die beiden Stromkreise zweimal in einer Halbperiode in Serie schalten.

Es soll hier noch kurz das Verhalten einer 6poligen Drehstromlampe beschrieben werden, deren Elektroden nach Abb. 8 an die Sekundärklemmen eines Drehstromtransformators angeschlossen sind.

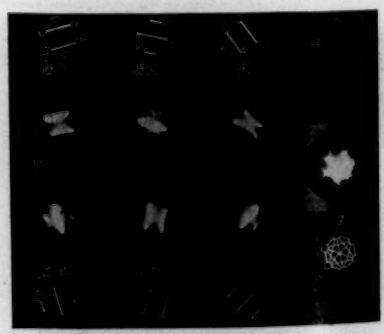


Abb. 9. Gesamtbild (g) und zeitliche Folge (a···f) der Lichtbögen während einer Halbperiode bei Schaltung nach Abb. 8

Die Phasenverschiebung zwischen den drei Spannungen beträgt also 120°. Abb. 9g zeigt das Gesamtbild, während in Abb. 9a···f die in einer Halbperiode zeitlich aufeinanderfolgenden Entladungsbögen dargestellt sind, die hier besonders

zahlreich sind. Es gehen bei dieser Schaltung sowohl Entladungsbögen zu den benachbarten Elektroden als auch zu den gegenüberliegenden und den um eine Elektrode versetzten über. Die Erklärung für diese mannigfachen Übergänge läßt sich leicht aus dem Verlauf der drei um 120^0 verschobenen Wechselspannungen auf ähnliche Weise wie bei der Vierelektrodenlampe geben.

Selbstverständlich sind auch Entladungen mit einer anderen Elektrodenzahl und mit anderen Schaltungen möglich, auch können die Elektroden räumlich angeordnet sein statt in einer Ebene. Ihr Verhalten ist aber von dem der beschriebenen Mehrelektrodenlampen nicht grundsätzlich verschieden, so daß auf ihre Beschreibung verzichtet werden kann.

5. Zusammenfassung

Es werden die Eigenschaften einer neuartigen Quecksilberhochdrucklampe beschrieben, deren Entladungsgefäß drei und mehr Elektroden enthält, zwischen denen mehrere Entladungsbögen betrieben werden. Bei passenden Elektrodenabständen und Dampfdrucken entsteht dann bei geeigneten Schaltungen eine Lichtquelle hoher Leuchtdichte und hohen Lichtstromes, die eine etwa kreisförmige Gestalt hat. Die Wirkungsweise dieser Lampe wird eingehend besprochen.

(Eingegangen am 14. Oktober 1938)

Aussprache

R. Sewig, Dresden: Läßt sich der Mittelwert der Belastung so steigern, daß die Leuchtdichte die gleiche bleibt, wie die der Einzelentladung?

J. Kern, Berlin: Da die Verbreiterung der Leuchtfläche durch eine entsprechende Erhöhung der Leistungsaufnahme erreicht wird, bleibt der Mittelwert der Leuchtdichte einer 4-Elektrodenlampe praktisch derselbe wie bei der 2-Elektrodenlampe. Bei Lampen mit mehr als 4 Elektroden ist die Leuchtdichte sogar höher.

Zur Analyse der biologischen Wirkung von Strahlungsquanten

Von P. Jordan, Rostock

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock; theoretische Abteilung)

Inhalt. Tötung von Bact. coli durch ein einzelnes Ultraviolett-$h\nu$. — Strukturanalyse des „Steuerungszentrums" der Zelle vermittelst ionisierender Strahlungen; Sättigungseffekt. — Steuerungszentrum und Zellkern; Beziehungen zur Mutationsforschung. — Vergleich mit der Ultraviolettreaktion der Ureasemolekel.

Die biologischen Wirkungen ultravioletten Lichtes sind in manchen Fällen anscheinend recht komplizierter Art. Aber es gibt auch Beispiele, in denen sehr einfache Gesetzmäßigkeiten zutage treten, die eine eindringliche physikalische Analyse der zugrunde liegenden Primärprozesse gestatten.

Als Beispiel sei erwähnt Bacterium coli, ein ungefähr zylinderförmiges Gebilde von 2 μ Länge und 0,5 μ Durchmesser. An diesem Bakterium fand Wyckoff für 5 verschiedene Wellenlängen von 2536 ··· 2900 Å ein exponentielles Absterben bei konstanter Bestrahlung; also d. h. die Anzahl der noch nicht getöteten Individuen klingt bei konstanter Bestrahlung exponentiell ab. (Der Übergang in den getöteten Zustand ist ein unstetiger Vorgang, bei dem es Zwischenstufen — also geschädigte Zellen — nicht gibt.)

Über die Bedeutung dieses Befundes — dem übrigens vielerlei verwandte Befunde zur Seite stehen — kann kein Zweifel bestehen: Wir erkennen, daß die Tötung bewirkt wird durch je ein einziges Lichtquant. Allerdings bedeutet das natürlich keineswegs, daß jedes im Bakterium absorbierte $h\nu$ tödlich wirkt. Sondern es handelt sich um eine Alternative: ein in der Zelle absorbiertes ultraviolettes Lichtquant wirkt entweder tödlich, oder es bringt überhaupt keine nennenswerte Wirkung hervor. Dabei ist das letztere viel wahrscheinlicher: im Durchschnitt werden etwa 10^6 Lichtquanten in der Zelle absorbiert, bevor die eine tödliche Absorption geschieht.

Die Zelle hat also, physikalisch gesprochen, die Fähigkeit, eine hochgradige Verstärkerwirkung hervorzubringen: aus dem mikrophysikalischen Elementarakt einer einzelnen $h\nu$-Absorption leitet sie eine Folgewirkung ab, die ein im atomphysikalischen Sinne genommen riesiges Gebilde — die ganze Zelle — ergreift, also grob-makrophysikalischer Art ist.

Genauere Auskunft über die Strukturverhältnisse, durch welche diese Verstärkerwirkung ermöglicht wird, erhalten wir aus Experimenten, in denen schnelle Elektronen durch das Bakterium geschossen werden, sei es, daß diese schnellen Elektronen als harte Kathoden- oder als β-Strahlen unmittelbar zur Beschießung angewandt, oder sei es, daß sie durch Röntgen- oder γ-Strahlung sekundär ausgelöst werden. Experimente solcher Art sind an Bacterium coli von verschiedenen Verfassern ausgeführt (Wyckoff, Rivers, Lea, Haines, Coulson, Eddy, Oddie, Pugsley und andere Verfasser). Stets zeigt sich ein exponentielles Absterben. Auch hier tötet also jeweils ein einzelner Elementarakt; und im Hinblick auf die Ergebnisse mit Ultraviolett liegt es nahe, zu vermuten, daß eine einzelne der zahlreichen Ionisierungen, welche jedes schnelle Elektron längs seiner Bahn vollführt, als derartiger tötender Elementarakt in Betracht kommt.

Wenn das wahr ist, so müssen wir erwarten, daß die Tötung nur von der angewandten Strahlen-

Dosis abhängt, nicht etwa von der Geschwindigkeit der angewandten schnellen Elektronen: definitionsgemäß wird ja die Dosis gerade durch die Gesamtzahl der in cm^3 gebildeten Ionen gemessen. Empirisch zeigt sich nun, daß in der Tat bei hinreichend schnellen Elektronen die „mittlere Letaldosis" von der Energie der schnellen Elektronen unabhängig ist; sie beträgt ungefähr $4 \cdots 5 \cdot 10^3$ r. Bei sehr langsamen Elektronen, ausgelöst durch monochromatische Röntgenstrahlen von etwa $20 \cdots 3$ kV herunter, finden wir jedoch einen deutlichen Anstieg der mittleren Letaldosis, bis etwa auf das Doppelte bei dem letztgenannten Energiewert.

Wie ist dieser Anstieg zu verstehen? Er kann nur dadurch bedingt sein, daß die Folge der einzelnen Ionisierungen längs der Bahn jedes der schnellen Elektronen dichter wird bei kleinerer Elektronenenergie (in einer formelmäßig einfach zu beschreibenden Weise). Diese dichtere Folge der Ionisierung können wir als Begründung des Anstiegs der mittleren Letaldosis ausnützen, indem wir uns in roher Approximation folgendes Bild machen: Es gibt im Bakterium einen gewissen „Treffbereich" mit der Eigenschaft, daß jede darin stattfindende Ionisierung tödlich wirkt, jede außerhalb stattfindende Ionisierung dagegen unschädlich bleibt. Offenbar ist dieser „Treffbereich" gewissermaßen ein dreidimensionales Analogon zum zweidimensionalen Wirkungsquerschnitt. Seine Größe ergibt sich aus der obengenannten konstanten mittleren Letaldosis bei sehr schnellen Elektronen zu ungefähr $3 \cdot 10^{-16}$ cm^3, was einem Inhalt von etwa $2 \cdot 10^7$ Atomen entspricht.

Wenn nun bereits eine einzige im Treffbereich stattfindende Ionisierung tödlich wirkt, so bedeutet es gewissermaßen eine Munitionsverschwendung, mit so dichter Folge von Ionisierungen zu arbeiten, daß im Treffbereich, falls überhaupt, gleich (durchschnittlich) mehr als eine Ionisierung eintritt. Es werden dann im Durchschnitt für jede Tötung mehr als eine Ionisierung verbraucht (abgesehen von der überhaupt nicht in den Treffbereich fallenden großen Mehrzahl aller Ionisierungen), und somit wird die mittlere Letaldosis größer, als sie bei Anwendung schnellerer Elektronen mit weniger dichter Folge der Ionisierungen wäre. Die „Sättigung", als welche wir somit den Wyckoffschen Befund der bei sehr weicher Strahlung vergrößerten Letaldosis verstehen, zeigt uns, daß die Strahlenempfindlichkeit bestimmt nicht etwa in konstantem, geringem Betrage über die ganze Zelle gleichmäßig verteilt ist: sie konzentriert sich vielmehr in einem engen Strukturbereich, den wir auf Grund seiner somit erkannten beherrschenden Bedeutung gegenüber den Lebensfunktionen der Zelle als Steuerungszentrum der Zelle bezeichnen dürfen. Die hier nicht näher zu besprechenden quantitativen Einzelheiten des „Sättigungseffektes" — insbesondere auch bei Anwendung von α-Strahlen — erlauben eine nähere Bestimmung der geometrischen Gestaltverhältnisse des empfindlichen Bereiches (etwa im Sinne einer Teilung in mehrere, etwas getrennt liegende Stücke), so daß wir also dieses Steuerungszentrum durch systematische Experimente mit Elektronen (und α-Teilchen) förmlich abtasten können.

Es bestehen gute Gründe, überzeugt zu sein, daß dieses Steuerungszentrum biologisch etwas Analoges ist, wie die Zellkerne der größeren Zellen. Die Verhältnisse, die wir in den besprochenen Experimenten vorfinden, sind nämlich ganz analog denjenigen, welche bei Untersuchungen über die Auslösung von Mutationen durch Strahlungen gefunden wurden. Die „Strahlengenetik" hat vor einigen Jahren den Nachweis geführt (Timoféeff-Ressovsky, Delbrück, Zimmer), daß die Mutationen der in den Chromosomen lokalisierten Träger von Erbfaktoren, der „Gene", ebenso wie die oben betrachteten Tötungsprozesse an Bacterium coli, zuwege gebracht werden durch je einen einzigen quantenphysikalischen Elementarakt. Auch der Sättigungseffekt, der seitens der Strahlengenetiker theoretisch schon erwartet wurde, bevor wir sein Vorhandensein aus den Wyckoffschen Befunden herauslesen konnten, ist hernach am klassischen Objekt der Vererbungsforschung, der Fliege Drosophila, nachgewiesen worden, allerdings nicht mit den (hier aus technischen Gründen ungeeigneten) sehr weichen Röntgenstrahlen, sondern mit Neutronenstrahlung (Timoféeff-Ressovsky, Zimmer, Heyn).

Betreffs des strahlenbiologisch erschlossenen „Miniaturkerns" von Bacterium coli läßt die oben berechnete Größe des Treffbereichs ohne weiteres verstehen, daß er mikroskopisch nicht nachweisbar ist. Inzwischen haben jedoch die elektronenmikroskopischen Untersuchungen von v. Borries, E. und H. Ruska in Kolibazillen kleine Körperchen erkennen lassen, die vielleicht — die Frage ist noch nicht spruchreif — mit diesem Miniaturkern zu identifizieren sind; ihre Größe paßt jedenfalls gut.

Wenden wir uns nun aber zurück zum Ultraviolett, so finden wir, daß die formale Ausrechnung eines „Treffbereichs" für die Ultraviolett-Tötung einen einige hundertmal kleineren Wert ergibt, als bei der Tötung durch ionisierende Strahlungen. Man könnte vielleicht den Verdacht hegen, daß hier irgendetwas nicht in Ordnung sei; ich verdanke aber Herrn Delbrück den Hinweis auf Tatsachen, die dieses zunächst überraschend erscheinende Verhältnis als im Gegenteil sehr befriedigend erkennen lassen.

Das Enzym Urease (das erste Protein übrigens, dessen Kristallisierung gelang, vor etwa 10 Jahren; Sumner) ist im Ultraviolett von $1960 \cdots 3660$ Å

von Kubowitz und Haas hinsichtlich seiner Absorption untersucht worden, die in diesem Intervall übrigens sehr stark (um einen Faktor ≈ 5000) variiert. Das Enzym wird durch Ultraviolett absorption inaktiviert, und es ist neben dem Absorptionsspektrum auch das Inaktivierungsspektrum untersucht (sechs verschiedene Wellenlängen wurden geprüft). Abgesehen von einer relativen Verdoppelung des Inaktivierungsspektrums bei 2540 Å sind beide Spektren einander proportional. Herr Delbrück hat nun bemerkt, daß man, da inzwischen durch Sumner das Molekulargewicht der Urease bestimmt worden ist — rund 400000 — nunmehr auch einen Absolutvergleich von Absorption und Inaktivierung durchführen kann: Es zeigt sich, daß ein absorbiertes $h\nu$ nur etwa mit der Wahrscheinlichkeit 0,005 inaktiviert.

Die Konstanz dieses Verhältnisses trotz seiner Kleinheit ist übrigens, nebenbei bemerkt, eine vom physikalischen Standpunkt sehr auffällige und zunächst merkwürdige Tatsache, die eine eindrucksvolle Bestätigung bildet für den von Möglich und Schön vorgetragenen Gedanken, für die organischen Riesenmolekeln ähnliche physikalische Strukturverhältnisse anzunehmen, wie wir sie von den festen Körpern — insbesondere den Leuchtphosphoren — kennen.

Für unsere Erfahrungen an Bacterium coli ist nun der an der Urease gemachte Befund insofern wertvoll, als er die Kleinheit der Ultravioletteempfindlichkeit gegenüber der Ionisierungsempfindlichkeit verständlicher macht: daß eine innerhalb des für Ionisierungen berechneten Treffbereiches geschehende Ultraviolettabsorption nur mit so geringer Wahrscheinlichkeit tödlich wirkt, kann als Analogon zu der geringen Inaktivierungswahrscheinlichkeit bei Urease betrachtet werden.

Das Untersuchungsgebiet, aus welchem ich hier einen ganz kleinen Ausschnitt vorgetragen habe, kann dahingehend gekennzeichnet werden, daß wir es zu tun haben mit Vorgängen, die in doppeltem Sinne Elementarvorgänge sind: Elementarvorgänge des Lebensgeschehens, und zugleich Elementarvorgänge im Sinne der Atomphysik und Quantentheorie. Ich glaube deshalb, daß dieses noch junge Forschungsgebiet der „Quantenbiologie" die Aufmerksamkeit des Physikers ebenso wie des Biologen verdient.

Zusammenfassung

Eine Zelle von Bacterium coli kann getötet werden durch einen einzigen quantenphysikalischen Elementarprozeß, der z. B. durch Absorption eines ultravioletten $h\nu$ bewirkt werden kann. Experimente mit ionisierenden Strahlungen ermöglichen eine genauere Untersuchung des hochempfindlichen Zellorgans („Steuerungszentrum"), welches den Angriffsort der tödlich wirkenden Quantenakte darstellt. Die Tötungsausbeute von Ultravioletteabsorptionen in diesem Bereich ist allerdings gering; jedoch erscheint das durchaus natürlich im Hinblick auf die am Beispiel der Urease studierte Reaktionsweise organischer Riesenmolekeln gegenüber ultravioletten Licht.

(Eingegangen am 25. September 1938)

Über die Primäreffekte der Strahlenwirkung auf Drosophila-Eier

Von K. Sommermeyer, Freiburg i. Br.

(Mitteilung aus dem Radiologischen Institut der Universität Freiburg i. Br.)

Mit 3 Abbildungen im Text

Inhalt. Es wird über Versuche berichtet, die den Vergleich der Strahlenwirkung von Ultravioletts- und Röntgenstrahlung auf biologische Objekte zum Ziel haben. Um einen eingehenden Vergleich zu ermöglichen, werden Vielzeller, nämlich Drosophila-Eier, als Objekte gewählt, und das Alter der zur Bestrahlung kommenden Eier wird variiert.

Folgende Ausführungen sollen ein Beitrag zu einer wichtigen Frage sein, die sich beim Studium der Strahlenwirkung auf biologische Objekte geringer Größe ergeben hat. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Wirkung von Ultraviolett- (UV-)Strahlen auf solche Objekte mit der Wirkung von Röntgenstrahlen zu vergleichen. Unsere Fragestellung lautet also: Verursachen beide Strahlenarten gleiche oder verschiedene Vorgänge, und wodurch sind Unterschiede in ihrer Wirkung bedingt? Die Deutung der Elementarprozesse, die sich dabei als notwendig erweist, führt unmittelbar zu einer weiteren Fragestellung. Da nämlich anzunehmen ist, daß die Strahlen primär am Zellkern angreifen, so läuft die Deutung der elementaren Vorgänge auf eine Charakterisierung des primär hervorgerufenen Kernschadens hinaus. Insbesondere ist es von Interesse, wieweit die primären Vorgänge als Genmutationen aufgefaßt werden können. Zur Klärung aller dieser Fragen sind im Freiburger Radiologischen Institut unter Leitung von Herrn Dr. Langendorff die Untersuchungen mit Drosophila-Eiern vorgenommen worden, über die im folgenden berichtet werden soll.

Wir haben Drosophila-Eier mit UV-Licht und Röntgenstrahlen bestrahlt und in bekannter Weise die Schädigungskurve aufgenommen, d. h. den Bruchteil der getöteten Eier in Abhängigkeit von der Strahlendosis ermittelt. Den Tod der Eier erkennt man dabei daran, daß später keine Larven ausschlüpfen. Weiter haben wir, um einen eingehenderen Vergleich zu ermöglichen, das Alter der zur Bestrahlung kommenden Eier variiert. Die Ergebnisse

zeigen die Abb. 1···3. An Abb. 1 sehen wir die aus der Kurvenform nach den Formeln der Treffertheorie[1]) sich ergebende Trefferzahl aufgetragen.

Die Abhängigkeit der UV-Trefferzahl vom Alter der Eier ist sehr gering. Bis zum Alter von 6 h ergeben sich Exponentialkurven, die Trefferzahl hat somit den Wert 1. Bei den älteren Eiern erhält man schwach S-förmige Kurven und Trefferzahlen bis

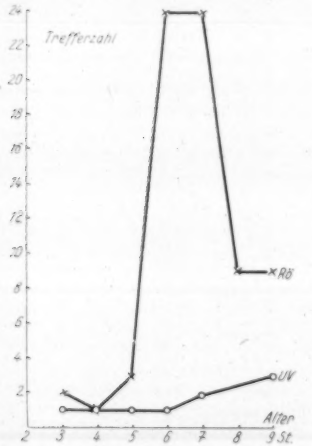


Abb. 1. UV-Strahlen ergeben kleine Trefferzahlen, d. h. exponentielle oder schwach S-förmige Schädigungskurven. Röntgenstrahlen ergeben große Trefferzahlen, d. h. stark S-förmige Schädigungskurven und eine starke Altersabhängigkeit

zum Wert 3 bei den 9 h alten Eiern. Eine Abhängigkeit der Trefferzahl von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes besteht, wie Versuche mit gefiltertem Licht gelehrt haben, dabei nicht. Eine letale Wirkung ergibt sich zwar nur unterhalb 3650 Å. Die Kurvenform bleibt aber bis zu den kurzwelligsten, vom Quarz hindurchgelassenen Linien die gleiche. Gänzlich anders als die UV-Treffer verhalten sich die Röntgentreffer. Sie sind außerordentlich stark abhängig vom Alter und bewegen sich zwischen den Trefferzahlen 1 und 24.

Besonders groß ist der Unterschied zwischen den beiden Strahlenwirkungen bei den 6 h alten Eiern (vgl. Abb. 2). Da als UV-Treffer die Absorption eines UV-Lichtquants anzusehen ist, folgt aus der exponentiellen Kurvenform, daß hier ein einziges, an der richtigen Stelle und in der richtigen Weise absorbiertes Lichtquant letal wirkt. Es muß also eine beträchtliche Verstärkerwirkung eintreten, die insofern besonders auffallend ist, als es sich bei diesen Eiern schon um weitgehend differenzierte Vielzeller handelt. Die Eier weisen nämlich zu diesem Zeitpunkt etwa 1000···2000 Zellen auf. Trotzdem kann man offenbar nach Ausweis der Exponentialfunktion schon mit der kleinsten Energieeinheit eine tödliche Wirkung auslösen. Demgegenüber ist der Verstärkungsgrad bei den Röntgentreffern wesentlich geringer. Man benötigt nämlich 24 Röntgentreffer, wobei jeder

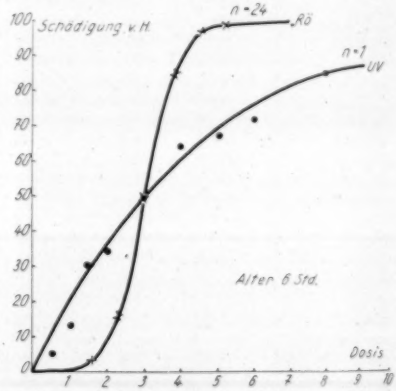


Abb. 2. v. H.-Satz der getöteten Eier in Abhängigkeit von der Dosis (Schädigungskurve) bei 6 h alten Eiern

Treffer nach der Glockerschen Theorie einen Elektronendurchgang[2]) durch einen strahlenempfindlichen Bereich darstellt, also unter Umständen eine größere Anzahl von Ionisationen repräsentiert. Der Energieaufwand beträgt daher mehrere 100 V gegenüber 4 V bei einer UV-Tötung.

Unterschiede ähnlicher Art ergeben sich auch bei der Betrachtung der HWD-(Halbwertsdosis-) Kurven (Abb. 3). Auch hier zeigen die Röntgendosen eine wesentlich stärkere Altersabhängigkeit als die UV-Dosen, wenn auch die Unterschiede nicht so beträchtlich sind wie bei den Trefferkurven. Aus den Absolutwerten der HWD kann man die Wahrscheinlichkeit dafür ermitteln, daß ein absorbiertes Lichtquant oder eine Ionisation als Treffer wirkt. Um diese Trefferwahrscheinlichkeiten berechnen zu können, ist noch eine Bestimmung der gesamten Absorption im Ei notwendig, auf die hier nicht eingegangen werden soll. Es ergibt sich, daß während der Bestrahlungszeit vom Ei etwa 10^{12} Lichtquanten

[1]) M. Blau u. K. Altenburger, ZS. f. Phys. **12** (1923), 315.

[2]) Vgl. hierzu K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **109** (1938), 332.

absorbiert werden. Also von 10^{12} Lichtquanten wird nur eines als Treffer hervorgehoben und vermag dann letal zu wirken. Bei der Röntgenbestrahlung finden im Ei während der Bestrahlungszeit jedoch nur 10^8 Ionisationen statt, so daß also bei Berücksichtigung von 24 Treffern etwa von 10^6 Ionisationen

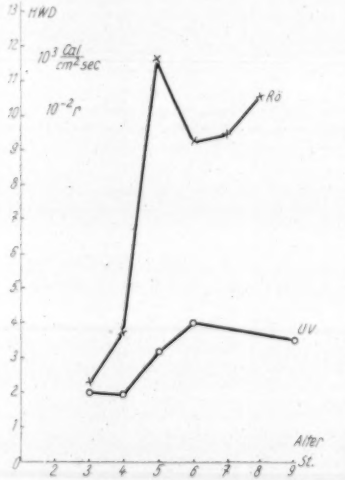


Abb. 3. Röntgenstrahlen ergeben eine starke Abhängigkeit der Halbwertsdosis vom Alter

eine wirksam wird. Die Trefferwahrscheinlichkeiten verhalten sich also gerade umgekehrt wie die Wirksamkeiten eines einzigen Treffers. Während die Wirksamkeit eines UV-Treffers wesentlich größer ist als die Wirksamkeit eines einzigen Röntgentreffers, sind die Treffwahrscheinlichkeiten der UV-Treffer klein, verglichen mit den Treffwahrscheinlichkeiten der Röntgentreffer.

Die Abschätzung der Gesamtabsorption hat jedenfalls ergeben, daß die Zahl der Lichtquanten oder Röntgenquanten, welche das Ei praktisch ohne Beeinflussung der Form der Schädigungskurve aufnimmt, außerordentlich groß ist. Man wird daher sofort zu der Frage veranlaßt, ob wirklich nur die aus der Kurvenform erkennbaren Treffer[3]) wirksam sind, und die übrigen absorbierten Energieeinheiten trotz ihrer ungeheuren Zahl überhaupt keinen Beitrag zur tödlichen Wirkung leisten. Selbstverständlich kann dies ohne weiteres nicht geschlossen werden. So könnte man sich ja vorstellen, daß qualitativ verschiedene Vorgänge mit stark abgestuften Treffwahrscheinlichkeiten zusammenwirken müssen, wenn der Tod des Eies eintreten soll. Die Prozesse, welche mit der geringsten Wahrscheinlichkeit hervorgerufen werden, würden dann vorwiegend die Kurvenform bestimmen, und praktisch nur sie würden als Treffer in Erscheinung treten.

Eine gewisse Prüfung dieser Frage nach der Existenz von Treffwahrscheinlichkeiten verschiedener Größenordnung ist durch Zeitfaktoruntersuchungen, d. h. durch Untersuchung der Abhängigkeit der HWD von der Bestrahlungsintensität möglich. Man kennt Objekte, die durch gleiche Dosen bei größeren Intensitäten stärker geschädigt werden als bei kleineren. Dabei kann außerdem nachgewiesen werden, daß der Effekt physikalisch bedingt ist und nicht biologisch durch das Wachsen des Objekts während der langen Bestrahlungszeiten. Die Erklärung solcher physikalischen Zeitfaktoren ist sicherlich darin zu suchen, daß verschiedene Elementarvorgänge sich in ihrer Auswirkung verstärken, und zwar in desto stärkerem Maß, je rascher sie zeitlich aufeinanderfolgen. Wenn nun nur die aus der Form der Schädigungskurve ersichtlichen Treffer wirksam sind und alle übrigen Lichtabsorptionen oder Ionisationen keine Rolle spielen, so dürfen nur die Vorgänge mit S-förmigen Schädigungskurven einen Zeitfaktor aufweisen, bei exponentiellen Schädigungskurven muß er jedoch verschwinden. Denn wenn wirklich ein Treffer allein wirksam ist, so muß natürlich die Bestrahlungsintensität gänzlich ohne Einfluß sein.

Die Zeitfaktorenuntersuchungen, die wir daher angestellt haben, ergaben, daß die UV-Kurven unabhängig von der Bestrahlungsintensität sind. Bei den Röntgenversuchen zeigen allem Anschein nach die 6stündigen Eier einen Zeitfaktor. Wählt man jedoch Eier mit der Trefferzahl 1, also die 4stündigen Eier, so verschwindet der Einfluß der Intensität. Wir konnten somit bis jetzt keine Anhaltspunkte dafür gewinnen, daß diejenigen absorbierten Strahlungsquanten, welche die Form der Schädigungskurve nicht merklich beeinflussen, bei der Tötung der Eier mitwirken. Wir müssen daher vorläufig annehmen, daß ein einziges, in richtiger Weise absorbiertes Lichtquant allein ein Objekt mit mehreren 1000 Zellen töten kann, und daß entsprechendes für die Röntgenstrahlen gilt.

Die Erklärung für diese beträchtliche Wirkung einer oder weniger Elementareinheiten muß darin gesucht werden, daß eine Zerstörung oder ein Ausfall lebenswichtiger Katalysatoren hervorgerufen wird, und es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Katalysatoren mit den in den Zellkernen befindlichen Genen zu identifizieren sind. In der Tat ist eine ganze Folge von Strahlenschäden am Kern bekannt. Sie erstreckt sich von mikroskopisch nicht wahrnehmbaren Änderungen struktureller Art, den

[3]) d. h. die nach den Formeln der Treffertheorie unter Annahme gleicher Treffwahrscheinlichkeiten aus der Form der Schädigungskurve berechnete Trefferzahl.

Genmutationen, über Chromosomenbrüche und -schäden bis hin zu groben Veränderungen, wie Verklumpungen großer Teile des Kernes.

Welche Kriterien können uns nun zur Einordnung unseres UV-Effektes und unseres Röntgeneffektes in diese Reihe dienen? Eine Genmutation ist unter anderem an folgenden beiden Eigenschaften zu erkennen: Es darf kein physikalischer Zeitfaktor bestehen und die verschiedenen Genmutationen werden von UV-Licht und von Röntgenstrahlen mit der gleichen relativen Wahrscheinlichkeit hervorgerufen. Diese beiden Kriterien sind natürlich allein noch nicht für eine nähere Bestimmung des Kernschadens ausreichend. Wenn wir noch außerdem die unterschiedlichen Altersabhängigkeiten bei den beiden Strahlensorten beachten, so wird, wie hier nicht näher ausgeführt werden soll, eine ganz bestimmte Deutung unserer Versuchsergebnisse wahrscheinlich. Man kommt dann zu dem Schluß, daß die UV-Strahlen vorwiegend feine strukturelle Umwandlungen, wie sie etwa als Genmutation bekannt sind, hervorrufen, die Röntgenstrahlen hingegen in stärkerem Maße gröbere Effekte verursachen. Selbstverständlich ist diese Deutung noch nicht als endgültig zu bezeichnen und kann durch weitere Versuchsergebnisse modifiziert werden. Für sie spricht jedoch, daß das Verhalten der Strahlenquanten in die gleiche Richtung weist. Die gröberen Kernschäden werden ja sicherlich durch Vorgänge kolloidchemischer Art veranlaßt. Es wäre durchaus einleuchtend, wenn die Röntgenstrahlen mit ihrer starken ionisierenden Wirkung solche Effekte mit einer größeren Wahrscheinlichkeit hervorrufen als die UV-Strahlen.

Zusammenfassung

Die Versuche haben ergeben, daß Röntgenstrahlung und Ultraviolett-(UV-)strahlung durchaus verschiedene Vorgänge in den Eiern hervorrufen. Von ausschlaggebender Bedeutung sind folgende experimentell gesicherten Unterschiede: Form der Schädigungskurve und Halbwertsdosis hängt bei der UV-Strahlung wenig und bei der Röntgenstrahlung stark vom Alter der Eier ab. Die Trefferzahlen sind bei der UV-Strahlung klein; so kann auf 6 h alte Eier trotz ihrer großen Zellenzahl ein Lichtquant tödlich wirken. Die Trefferzahlen bei der Röntgenstrahlung liegen wesentlich höher und erreichen Werte bis zu 24. Die wahrscheinlichste Deutung der gesamten Versuchsergebnisse ist, daß die UV-Strahlen am Zellkern vorwiegend feine strukturelle Umwandlungen, wie sie etwa als Genmutationen bekannt sind, hervorrufen, die Röntgenstrahlen hingegen in stärkerem Maß gröbere Effekte verursachen.

(Eingegangen am 23. September 1938)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

E. Stenger und H. Staude, Fortschritte der Photographie. Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie. 5. Band. 17×24 cm. 415 S. Mit 78 Fig. Leipzig 1938. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Kart. RM 33.—, geb. RM 35.—.

Im vorliegenden Sammelband, der von Herrn Prof. E. Stenger unter besonderer Mitwirkung von Herrn Dr. Staude herausgegeben wird, sind Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Photographie bis zum letzten Stand der Technik (Frühsommer 1937) aufgenommen worden. Die einzelnen Kapitel sind von namhaften, in der Industrie stehenden Physikern und Chemikern verfaßt.

Von den allgemein interessierenden Beiträgen seien zunächst F. Lühr ig, „Chemie der farbenphotographischen Verfahren" erwähnt, zumal die Farbenphotographie in allerjüngster Zeit einen nicht zu unterschätzenden Aufschwung genommen hat, sowie H. Staude, „Die Behandlung photographischer Schichten".

Speziell den Physiker dürften die Beiträge von W. Meidinger, „Das latente Bild", W. Petzold, „Belichtungsmesser", und zumal K. Räntsch, Jena, „Einiges zur Optik der Farbenverfahren", interessieren, der u. a. eine neue Gruppierung und Übersicht der technischen Verfahren der Farbenphotographie gibt.

Dem Photochemiker wertvolle Kapitel sind: H. Socher, „Fortschritte der Emulsionstechnik", K. Meyer, „Die optischen Sensibilisatoren", und M. P. Schmidt, „Diazotypiepapiere und -filme", während Falta das Kapitel „Photographische Papiere und ihre Bewertung" bearbeitete, wobei er auch über die derzeitigen Versuche zur Herstellung farbiger Aufsichtsbilder berichtet.

Wenn auch einige der aufgeführten Kapitel Übersichten über Forschungsresultate der einschlägigen photographischen Industrie darstellen und deswegen ihren Niederschlag in der häufig zitierten Patentliteratur gefunden haben, so ist dieses Werk, zumal durch die vollständige Angabe der wichtigen Literaturstellen, eine verdienstvolle Bereicherung der wissenschaftlich-photographischen bzw. der physikalisch-chemischen Literatur.

Rzymkowski

Agfa, Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentrallaboratoriums der photographischen Abteilung der I. G. Farbenindustrie A.-G. Band V. VIII und 309 S. Mit 8 Tafeln, 1 Faksimile und 153 Abb. Leipzig 1937. S. Hirzel. RM 15.—.

Während das oben besprochene Buch einem Meister der deutschen photographischen Forschung, Prof. Dr. Luther, zur Vollendung seines 70. Lebens-

jahres gewidmet war, ist vorliegender Band der Agfa-Veröffentlichungen zum 80. Geburtstag eines anderen Pioniers auf diesem Gebiete, Dr. M. Andresen, erschienen.

Zunächst gibt der Jubilar in einem Rückblick über seine Forschungen Aufschluß, während die nächsten Kapitel sich eingehend mit dem Gebiet der Farbenphotographie beschäftigen, die heute im Mittelpunkt der Forschung und technischen Anwendung steht und letzthin seit dem Erscheinen des Agfa-Color-Neu-Films einen bedeutenden Aufschwung genommen hat. Einige wichtige Kapitel dieses Gebietes seien kurz erwähnt: J. Eggert und G. Heymer berichten über den „Stand der Farbenphotographie", W. Schneider und G. Wilmanns besprechen das „Agfa-Color-Neu-Verfahren", über dessen derzeitigen Stand einige farbige Abbildungen Aufschluß geben, während B. Wendt „die Verfahren zur Herstellung farbiger Aufsichtsbilder" darlegt.

Von weiterem allgemeinen Interesse dürften sein die Aufsätze von J. Eggert über „die wichtigsten lichtempfindlichen Systeme", J. Eggert und A. Küster über „die sog. photometrische Konstante", F. Dersch und H. Dürr, Übersensibilisierung photographischer Emulsionen durch Quecksilberdampf", W. Dieterle und O. Riester, „Fortschritte auf dem Gebiete der Infrarotsensibilisatoren", W. Schneider und F. Luft, „Moderner Lichthofschutz", sowie eine neue Anwendung des lichtelektrischen Granulometers bei Untersuchungen an Feinkornentwicklern nach H. Dehio und A. Schilling.

Die übrigen Kapitel dürften lediglich Spezialisten, wie Photochemiker, Mediziner u. dgl. interessieren; sie behandeln u. a. das Problem der Körnigkeit und der Kleinbildphotographie, die Röntgenphotographie und -stereoskopie und schließlich die vielfache Anwendung der Photographie in der Medizin.

Obwohl eine größere Anzahl der 33 Aufsätze sich mit modernem Aufnahmematerial, seiner Arbeitsweise und Behandlung befassen (Agfa-Color-Neu-Film, -Linsenraster-Zweipack, -Platte nach Schumann, -Feinkornentwickler, -Infrarotplatten usw.), so ist dieser Band der Agfa-Veröffentlichungen wiederum ein wertvoller Beitrag für die photographische Literatur und reiht sich in Inhalt und Ausstattung würdig seinen vier Vorgängern an.

Rzymkowski

H. Konen, Physikalische Plaudereien. Gegenwartsprobleme und ihre technische Bedeutung. Gr.-8°. VIII und 384 S. Mit 111 Abb. und einem biographischen Anhang. Bonn 1937. Verlag der Buchgemeinde. Geb. RM 5.40.

Voraussetzung für ein gutes populäres Buch ist, daß der Verfasser weit über der Materie steht. Doch genügt dies noch nicht. Er muß auch noch die besondere Fähigkeit besitzen, sich in die Psyche des geistig Fernerstehenden zu versetzen und dessen Verständnisschwierigkeiten zu ahnen. Alle diese Voraussetzungen sind bei dem Verfasser der „Physikalischen Plaudereien", dem bekannten Bonner Physiker Heinrich Konen, in hohem Maße erfüllt. Wie umfassend seine Kenntnis der Physik ist, mag schon daraus hervorgehen, daß er darauf verzichten konnte, seinem Hauptarbeitsgebiet, der Spektroskopie, in seinen Plaudereien einen besonderen Platz anzuweisen. Auch sonst hat er auf manches verzichtet, was auch interessant hätte sein können. Dafür hat er diejenigen wichtigen Gebiete, die er herausgeschält hat, mit künstlerischer Hand jeweils zu einem formschönen, lehrreichen und wahrhaft populär-verständlichen Ganzen gestaltet. So werden in jeweils abgerundeter Darstellung behandelt: die Aufgaben der Physik, der leere Raum, Zeit und Uhren, der Kampf um die Dezimale, die Leistungen der Natur im großen und im kleinen, die Energie und ihre Formen, Kalt und Warm, der Kampf um den absoluten Nullpunkt, elektrische Energie und elektrische Ströme, die Strahlen. Man sieht aus dieser Übersicht, daß vor allem das grundsätzlich Wichtige ausgewählt ist. Hinzuzufügen ist, daß überall bis an den neuesten Stand der Forschung herangeführt und stets die Verbindung mit Technik und täglichem Leben hergestellt wird. So gelten besondere Abschnitte z. B. den Thermosflaschen, den Röntgenröhren, den Uhren, den Verbrennungskraftmaschinen. In die modernen Probleme der physikalischen Forschung hinein führt insbesondere das letzte Kapitel über die „Strahlen" mit einem Abschnitt über Wellenstrahlen und Korpuskularstrahlen, einem über die Lichtgeschwindigkeit und einem über Materie und Wellen. Mit besonderem Nachdruck wird der Anteil der einzelnen Forscherpersönlichkeiten an dem Fortschritt der Erkenntnis hervorgehoben. Von den bedeutendsten wird im Anhang je eine kleine Biographie gegeben. Als Bildschmuck des Werkes dient eine Reihe Porträts der berühmten Physiker.

Man darf den Konenschen Plaudereien weite Verbreitung im Kreise aller naturwissenschaftlich interessierten Laien wünschen. Aber auch der Physiker wird in ihnen wegen ihrer persönlichen Note gern lesen und aus ihnen sicher manche wertvolle Anregung schöpfen können. L. Schiller

---

A. Scheibe, Piezoelektrizität des Quarzes. Band 45 der Wissenschaftlichen Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe. Herausgegeben von R. Ed. Liesegang. XII, 233 Seiten. Mit 175 Abb. Dresden-Leipzig 1938. Theodor Steinkopff. Preis brosch. RM 20.—, geb. RM 21.—.

Fast 40 Jahre vergingen seit der Entdeckung der Piezoelektrizität der Kristalle durch die Gebr. Curie, bis im Jahre 1922 der Amerikaner Cady die Anwendung der schwingenden Quarzkristalle in der Hochfrequenztechnik zeigte. Heute wird fast jeder drahtlose Sender durch einen Quarzkristall gesteuert, piezoelektrische Quarzresonatoren dienen in der Meßtechnik zur Festlegung der Frequenzen elektrischer Schwingungskreise, wenn es auf höchste Genauigkeit ankommt. Hochfrequent schwingende Quarzplatten und Stäbe ermöglichen die Erzeugung von Ultraschallwellen und piezoelektrische Druckindikatoren gestatten die Messung und Registrierung schnell veränderlicher Drücke. Kurz überall in Wissenschaft und Technik finden heute Piezoquarze eine vielseitige Anwendung.

Es ist daher sehr zu begrüßen, daß der Verfasser des vorliegenden Buches eine ausgezeichnete Monographie über die gesamten piezoelektrischen Erscheinungen des Quarzes und ihrer praktischen Anwendungen gibt und damit eine Lücke im deutschen Schrifttum ausfüllt, die bisher allgemein als sehr unangenehm empfunden wurde. Der Inhalt des Buches geht aus folgender Einteilung hervor:

A. Statische Piezoelektrizität des Quarzes. 1. Die piezoelektrischen Effekte. 2. Nachweis der Piezoelektrizität. 3. Piezoelektrische Kristalle. 4. Beziehungen zwischen elastischen und piezoelektrischen Größen der piezoelektrischen Kristalle.

B. Der Quarzkristall als Resonator. 5. Das Resonanzphänomen. 6. Quarzstäbe als piezoelektrische Resonatoren. 7. Ringschwingungen. 8. Dehnungsschwingungen bei Quarzplatten. 9. Die Halterung und Ausführungsformen von Quarzresonatoren und Steuerquarzen. 10. Thermostaten für Quarzresonatoren und Steuerquarze. 11. Induktivität, Kapazität und Widerstand des schwingenden Quarzresonators. 12. Optische Methoden zur Untersuchung schwingender Kristalle.

C. Quarzgesteuerte Röhrensender. 13. Frequenzstabilisierung mittels Steuerquarz. 14. Der Steuerquarz in Selbsterregungsschaltungen.

D. Verschiedenes. 15. Piezoelektrische Quarzkörper als Ultraschallsender und Empfänger. 16. Einige besondere Verwendungszwecke schwingenden Quarzes. 17. Röntgen-Laue-Diagramme bei schwingenden Quarzplatten und -stäben.

Die Darstellung ist durchweg verständlich und wird durch eine große Zahl guter Bilder ergänzt. Besonderen Wert legt der Verfasser, der selbst als Forscher auf diesem Gebiet gearbeitet hat, auf die Darstellung des experimentellen Materials, ohne aber dabei die wichtigsten theoretischen Ergebnisse zu vernachlässigen. Daß bei einem so umfangreichen Gebiet nicht alles in gleicher Ausführlichkeit gebracht werden konnte, ist verständlich, doch gibt ein ausführliches Schrifttumverzeichnis die Möglichkeit, im einen oder anderen Falle auf die Originalarbeiten zurückzugreifen.

Das Buch wird jedem, der sich für die piezoelektrischen Erscheinungen interessiert oder sich mit ihren vielseitigen praktischen Anwendungen befaßt, ein wertvolles Hilfsmittel und ein unentbehrlicher Ratgeber sein. L. Bergmann

NACHRICHTEN

Bergbauausstellung in Rom. Am 18. November 1938, dem Jahrestage der Sanktionserklärung durch den Völkerbund, wurde in Rom auf Veranlassung des Duce eine Bergbauausstellung eröffnet, die in ihrem gewaltigen Umfang einen Überblick über die italienischen Leistungen und Erfolge auf dem Gebiete der Erschließung des Bodenreichtums Italiens und seiner Kolonien bieten wird.

Diese Ausstellung trägt ihrer Eigenart nach rein nationalen Charakter, jedoch werden auch einige deutsche Erzeugnisse gezeigt, und zwar wissenschaftliche Instrumente, die in der Erforschung von Lagerstätten nicht nur in Italien, sondern in der ganzen Welt seit vielen Jahren die größte Bedeutung und Anerkennung gefunden haben.

Die Askania-Werke AG., Berlin-Friedenau, sind eingeladen worden, auf drei Ständen: 1. des Consiglio Nazionale delle Ricerche (Nationales Forschungsinstitut), 2. der Universität Rom, Ministero Educazione Nazionale, 3. der Società Mineraria A.O.I., des bekannten deutsch-italienischen Unternehmens zur Erschließung der Bodenschätze Abessiniens, magnetische Feldwaagen (wie sie auch Filchner auf seinen Expeditionen verwendet hat), die namentlich für die Auffindung von Erzen bestimmt sind, und sogenannte Drehwaagen für gravimetrische Untersuchungen zwecks Erschließung von Öllagern auszustellen.

Auf den vorgenannten drei Ständen kommen insgesamt acht Instrumente dieser Art zur Aufstellung.

Besondere Modelle, welche den Aufbau der Geräte zeigen sowie den physikalischen Vorgang verdeutlichen und sehr instruktive bildliche Darstellungen, geben auch dem Laien eine Vorstellung von dem Wert solcher wissenschaftlichen Verfahren und der hierfür durchgebildeten Instrumente.

Dozenturen: Dr.-Ing. Maximilian Marder für Technische Chemie an der Technischen Hochschule Berlin, Dr. Siegfried Baumbach für Astronomie an der Universität Kiel, Dr. Karl Weise für Mathematik an der Universität Jena, Dr. Hellmut Berg für Meteorologie an der Universität Köln, Dr. Günther Viktor Schulz für Kolloidchemie an der Universität Freiburg i. Br., Oberingenieur Dr.-Ing. Bohnhoff an der Technischen Hochschule Berlin für Grundlagen der Elektrotechnik.

Ernannt: Fräulein Dr. Margarete Güssow zum Observator an der Universitätssternwarte Neubabelsberg, der Dozent für Geophysik an der Universität Jena Dr. Max Müller zum a. o. Professor ebenda, der nichtbeamtete a. o. Professor an der Technischen Hochschule Breslau Dr.-Ing. Max Büge zum planmäßigen a. o. Professor für Hochfrequenz- und Schwachstromtechnik an der Technischen Hochschule Karlsruhe, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Erlangen Dr. Wolfgang Krull in gleicher Eigenschaft an die Universität Bonn, der a. o. Professor für Pharmazeutische Chemie und Nahrungsmittelchemie an der Universität Freiburg i. Br. Dr. Karl Winterfeld zum ord. Professor daselbst, der nichtbeamtete a. o. Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Wolfgang Haack zum ord. Professor für Mathematik daselbst, der nichtbeamtete a. o. Professor der anorganischen und allgemeinen Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Egon Wiberg vertretungsweise ord. Professor für anorganische Chemie an der Universität München, der Direktor der Heinkelwerke in Warnemünde Dr. Heinrich Hertel zum Honorarprofessor an einer deutschen Hochschule, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Heidelberg Dr. Herbert Seifert an der Universität Frankfurt a. M. für Analyse im Großen.

Ehrungen: von der Wiener Akademie der Wissenschaften wurde verliehen: der Haitinger-Preis für Physik Dr. Herbert Haberland in Wien, der Wegscheider-Preis für Chemie Professor Dr. Richard Kuhn in Heidelberg, der Pregl-Preis für Mikrochemie Dr. Friedrich Hecht in Wien und der Hans-Girp-Preis für Astronomie Studienrat Max Beyer in Hamburg.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig und Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — D. A. 1330, III. Vj. 1938. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.

Autoren- und Sachregister

Abkürzungen: (Ph.) = XIV. Physikertag in Baden-Baden vom 11.—16. September 1938, (Z.B.) = Zusammenfassende Berichte, (B.) = Besprechungen, (N.) = Nachrichten, (Z.) = Zuschriften.

A.

Abadie, P., u. P. Girard, Die Rotation der Dipole in Lösungen . . . . . Seite 691

Abbildung: Über optische —, v. F. Jentzsch. (Ph.) 928

Absolutbestimmung: Der Einfluß der Elektrodendicke und der Elektrodenstellung auf die — der r-Einheit, v. W. Wehrheim 174

Absolute Messung: Eine Methode für — der Kerrkonstanten mit Wechselspannung, v. Y. Björnståhl. 585

Absorption: Die — der Kohlensäure im Gebiet der Bande $\lambda = 4.3\,\mu$ zwischen 300° und 1000° absolut, v. C. Tingwaldt 1

— — Bemerkung v. O. Bronder 620

— von Ultraschall in Flüssigkeiten nach einer optischen Meßmethode, v. H. Grobe . . . 333

— Paramagnetische Dispersion und —, v. C. J. Gorter. (Ph.) 845

Agfa, Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentrallaboratoriums der photographischen Abteilung der I. G. Farbenindustrie A.-G. Bd. V. (B.) 956

Agte-Becker, Hartmetallwerkzeuge. 2. Aufl. (B.) 134

Akustische Relaxationserscheinungen: Die —, v. H. O. Kneser. (Ph.) 800

Alexopoulos, K., u. S. Peristerakis, Streuung von Röntgenstrahlen an Beryllium unter kleinen Winkeln 688

Alkalihalogenidkristalle: Zusammenfassender Bericht über Elektronenleitung und photochemische Vorgänge in —, v. R. W. Pohl. (Z.B.) 36

Allbuch in vier Bänden. Bd. II: F—K, Bd. III: L—R, Bd. IV: S—Z. (B.) 55, 692

Aluminiumeinkristalle: Über die Widerstandsänderung von — in starken magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen, v. E. Justi u. H. Scheffers 105

Aluminium-Funkenlinie 2669,2 Å: Die Hyperfeinstruktur der —, v. R. Ritschl 287

Aluminiumlegierungen: Bestimmung der Wärmeausdehnung von einigen — und Magnesiumlegierungen sowie vom Rhodium, v. H. Ebert 9

Angenetter, H., u. H. Verleger, Weitere Versuche zur Polarisation der Lichtemission von Kanalstrahlen 328

Anlaufmoment: Messung des — von Asynchronmotoren durch ein neues elektrostatisches Meßverfahren, v. J. Kluge u. H. E. Linckh . . 367

Anomale Dispersion und freie Drehbarkeit, v. A. Budó 706

Anomaler Ladungsstrom: Der — in Seignettesalzkristallen, v. F. Seidl 714

Antiparallel magnetisierte Weißsche Bezirke: Versuche über reversible und irreversible Wandverschiebungen zwischen —, v. M. Kersten. (Ph.) 860

Arrhenius, S., Dielektrische Untersuchung von Kohlenoxydhämoglobin 559

Arsen: Koinzidenzmessungen an den β- und γ-Strahlen des künstlich radioaktiven —, v. F. Norling. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879

Asynchronmotore: Messung des Anlaufmomentes von — durch ein neues elektrostatisches Meßverfahren, v. J. Kluge u. H. E. Linckh . . 367

Atomkerne: Mehrfachzertrümmerung von — durch kosmische Strahlung; Ergebnisse aus 154 Zertrümmerungssternen in photographischen Platten, v. H. Wambacher. (Ph.) . . 883

Atomtheorien: Physikalische Wirklichkeit und dogmatische —, v. J. Stark 189

— — Antwort auf Starks Bemerkungen, v. B. S. M. Rao 193

Auerbach, R., Zur Kolloidphysik disperser Gase. (Ph.) 875

Auerforschungsstiftung: Ergebnis des Preisausschreibens der —. (N.) 366

Aufladepotentiale elektronenbestrahlter Leuchtmassen, v. H. Bey. 605

Auflösungsvermögen: Vergrößerung des — bei Massenspektrographen, v. R. Herzog u. V. Hauk 463

— Neuere Untersuchungen über Schschärfe, der optischen Instrumente und besonders des menschlichen Auges, v. H. Schober. (Ph.) 934

Auge: Neuere Untersuchungen über Schschärfe, Auflösungsvermögen der optischen Instrumente und besonders des menschlichen —, v. H. Schober. (Ph.) 934

Aureole: Über das von der — des Kohle-Lichtbogens emittierte sogenannte Borsäurekontinuum, v. W. Finkelnburg u. H. Heß 666

Auwers, O. v., Magnetische und elektrische Eigenschaften des Eisens und seiner Legierungen. (B.) 762

Axialität: Weitere Erfahrung über die — der Lichtemission des Wasserstoffatoms im elektrischen Feld, v. J. Stark, R. Ritschl u. H. Verleger 503

— Zur Geschichte der Vorstellung von der — der Struktur des Elektrons, v. J. Stark . . . 735

Azetylen: Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Depolarisationsgrades von gasförmigem CO_2, N_2O und C_2H_2, v. R. Schmidt 574

B.

Bahre, W., Änderung der Fehler von Stromwandlern durch Abschalten des Primärstromes . 623

Bande: Die Absorption der Kohlensäure im Gebiet der — $\lambda = 4.3\,\mu$ zwischen 300° und 1000° absolut, v. C. Tingwaldt 1

— — Bemerkung v. O. Bronder 620

Barkhausen-Sprünge: Die Wandenergie bei großen —, v. W. Döring u. H. Haake. (Ph.) 865

Seite

Bartels, B., u. A. Schleede, Untersuchungen über das An- und Abklingen des Leuchtvorganges bei Phosphoren. I. Mitteilung. (Ph.) 936
Baur, F., Einführung in die Großwetterforschung. (B.) 100
Becker, R., Probleme der technischen Magnetisierungskurve. Vorträge. (B.) 761
— Ferromagnetismus bei hochfrequenten Wechselfeldern. (Ph.) 856
Becker-Agte, Hartmetallwerkzeuge. 2. Aufl. (B.) 134
Bennewitz, K., u. H. Rötger, Über die innere Reibung fester Körper. II. Mitteilung: Thermische Dämpfung bei Biegeschwingungen. (Ph.) . . 835
Bergbauausstellung: Eröffnung der — in Rom am 18. November 1938. (N.) 958
Bergmann, L., Schwingende Kristalle und ihre Anwendung in der Hochfrequenz und Ultraschalltechnik. (B.) 390
— Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. (B.) 429
Beryllium: Streuung von Röntgenstrahlen an — unter kleinen Winkeln, v. K. Alexopoulos u. S. Peristerakis 688
Bessel, Functions, Part I, Functions of orders zero and unity, Mathematical Tables: Vol. VI. (B.) 230
Beton als Schutzstoff gegen harte Röntgenstrahlen, v. F. Heidenreich u. R. Jaeger . . 541
— — Berichtigung 622
Bey, H., Aufladepotentiale elektronenbestrahlter Leuchtmassen 605
Biegeschwingungen: Über die innere Reibung fester Körper. II. Mitteilung: Thermische Dämpfung bei —, v. K. Bennewitz u. H. Rötger. (Ph.) 835
Bilderzeugung: Zur — im Mikroskop, v. H. Boersch. (Ph.) 933
Biologische Strahlenwirkung und Physik der Gene, v. P. Jordan. (Z.B.) 345
Biologische Wirkung: Zur Analyse der — von Strahlungsquanten, v. P. Jordan. (Ph.) . . 951
Birus, K., Die Struktur der Rayleighstrahlung von Flüssigkeiten 80
Björnståhl, Y., Eine Methode für absolute Messung der Kerrkonstanten mit Wechselspannung 585
Blasius, H., Wärmelehre, Physikalische Grundlagen vom technischen Standpunkt. 2. Aufl. (B.) 762
Blätter für Geschichte der Technik. 3. Heft. (B.) 199
Blechschmidt, E., Dielektrische Eigenschaften von Manganferriten 212
Bleiglanzlichtdetektor: Über den —, v. F. Fischer, B. Gudden u. M. Treu 127
Bleikristalle: Über die elektrische Leitfähigkeit von — bei tiefen Temperaturen in starken magnetischen Querfeldern, v. E. Justi u. H. Scheffers 591
Bolometer: Messung von Ionenstrahlen mit dem —, v. E. Leimberger 150
Boochs, H., Über Elektroneninterferenzen. (Ph.) 919
Borchert, L. H., Elektrischer Kerreffekt und Ordnungszustand in flüssiger und gasförmiger Kohlensäure 156
Borsäurekontinuum: Über das von der Aureole des Kohle-Lichtbogens emittierte sogenannte —, v. W. Finkelnburg u. H. Heß 666
Boersch, H., Zur Bilderzeugung im Mikroskop. (Ph.) 933

Seite

Bothe, W., Kernphysikalische Arbeiten aus dem Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg. (Ph.) 879
— u. W. Gentner, Kernphotoeffekte mit den γ-Strahlen aus $^{11}B\,(p,\gamma)$. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
Brechungsexponent und Molrefraktion des leichten und schweren Schwefelwasserstoffs, v. O. E. Frivold, O. Hassel u. E. Hetland 224
Briegleb, G., Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. (B.) 590
Brockhaus: Der neue —. Allbuch in vier Bänden u. einem Atlas. Bd. II: F—K, Bd. III: L—R, Bd. IV: S—Z. (B.) 55, 692
Bronder, O., Bemerkung zu einer Arbeit v. C. Tingwaldt: „Die Absorption der Kohlensäure im Gebiete der Bande $\lambda = 4{,}3\mu$ zwischen 300° und 1000° abs.", sowie zu einer Arbeit v. A. Schack: „Über die Strahlung der Feuergase und ihre praktische Berechnung." 620
Brownsche Bewegung: Über die Wirkung von polarisiertem Licht auf die —, v. J. Kolb . . 194
— — Bemerkungen v. A. Deubner 198
— — Bemerkungen v. R. Fürth 198
Budó, A., Anomale Dispersion und freie Drehbarkeit 706
— Einfluß der Molekelstruktur auf die dielektrische Relaxation, v. E. Fischer. (Nach Versuchen gemeinsam mit F. C. Frank, S. Miyamoto u. —.) (Ph.) 845
— u. S. Miyamoto, Relaxationszeit und Molekülgestalt. (Z.) 587
Bunsen-Tagung vom 1. bis 4. Juni 1938 in Breslau. (N.) 430
Büttner, K., Physikalische Bioklimatologie. (B.) 622

C.

Cadmiumstrahlung: Zusammensetzung der durch langsame Neutronen erzeugten —, v. R. Fleischmann. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
Chemie-Ingenieur, Der. Hrsg. v. A. Eucken u. M. Jakob. Bd. III. Chemische Operationen. I. Teil. (B.) 231
Curietemperatur: Über den Einfluß allseitigen Druckes auf die —, v. H. Ebert u. A. Kußmann 598

D.

Dampfdruckerniedrigung: Thermodynamische und kinetische Betrachtungen über das Zustandekommen der — von Lösungen, v. K. Fredenhagen 317
— — Bemerkung v. K. F. Herzfeld 325
Dämpfung: Über die innere Reibung fester Körper. II. Mitteilung: Thermische — bei Biegeschwingungen, v. K. Bennewitz u. H. Rötger. (Ph.) 835
Davis, R. M., M. Gorman u. P. M. Groß, Die Dipolmomente ungesättigter Verbindungen. II. 181
Davy, H., Über die Sicherheitslampe zur Verhütung von Explosionen in Gruben, gasbeleuchteten Häusern, Spritlagern oder Schiffsräumen u. dgl. 1815—1817. A. d. Engl. übers. u. hrsg. v. K. Clusius. (B.) 231

Seite

Debye, P., Die paramagnetische Relaxation . . 616
Dechema: Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen. E. V. Hauptversammlung 8. April 1938 in Berlin. (N.) 326
Depolarisation: Die — des molekularen Streulichtes von wäßrigen Elektrolytlösungen, v. K. Hogrebe 23
Depolarisationsgrad: Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des —, von gasförmigen CO_2, N_2O und C_2H_2, v. R. Schmidt 574
Deubner, A., Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit v. J. Kolb 198
— — Bemerkungen v. R. Fürth 198
— Ein neues, einfaches Magnetometer für mittlere bis stärkste Felder 716
Deutsche technische Hochschule Brünn (Brno). Die Verlegung der —. (N.) 798
Dhéré, Ch., La Fluorescence en Biochimie. (B.) 199
Dichte-Beziehung: Die Druck- — der Elemente bei höheren Drucken am Temperatur-Nullpunkt, v. H. Jensen. (Ph.) 877
Diebner, K., u. **E. Graßmann**, Künstliche Radioaktivität III. (Z.B.) 469
Dielektrische Eigenschaften von Manganferriten, v. E. Blechschmidt 212
Dielektrischer Nachladestrom: Versuche zur Ermittlung des Verlaufes des —, v. E. Hippauf u. R. Stein 90
Dielektrische Relaxation: Einfluß der Molekelstruktur auf die —, v. E. Fischer. (Nach Versuchen gemeinsam mit F. C. Frank, S. Miyamoto u. A. Budó.) (Ph.) 845
Dielektrische Untersuchung von Kohlenoxydhämoglobin, v. S. Arrhenius 559
Dipole: Die Rotation der — in Lösungen, v. P. Girard u. P. Abadie 691
Dipolmoment und freie Drehbarkeit, v. A. Riedinger 380
Dipolmomente: Die — ungesättigter Verbindungen, v. M. Gorman, R. M. Davis u. P. M. Groß. II 181
Disperse Gase: Zur Kolloidphysik —, v. R. Auerbach. (Ph.) 875
Dispersion: Über die — des Ultraschalls in Flüssigkeiten, v. A. K. Dutta 186
— Anomale — und freie Drehbarkeit, v. A. Budó und Relaxation. (Ph.) 706 800
— Paramagnetische — und Absorption, v. C. J. Gorter. (Ph.) 815
— Neuere Versuche zur Struktur, Relaxation und — in Flüssigkeiten, v. J. Malsch. (Ph.) 840
Dixit, K. R., Magnetische Eigenschaften dünner aufgedampfter Eisenschichten 580
Doppelbrechung: Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen und magnetischen — von Flüssigkeiten, v. K.-H. Grodde 772
Döring, W. u. **H. Haake**, Die Wandenergie bei großen Barkhausen-Sprüngen. (Ph.) 865
Doetsch, G., Theorie und Anwendung der Laplace-Transformation. (B.) 588
Drehbarkeit: Dipolmoment und freie —, v. A. Riedinger 380
— Anomale Dispersion und freie —, v. A. Budó 706
Drosophila-Eier: Über die Primäreffekte der Strahlenwirkung auf —, v. K. Sommermeyer. (Ph.) 953
Druck: Über den Einfluß allseitigen — auf die Curietemperatur, v. H. Ebert u. A. Kußmann 598

Seite

Drucke: Die Druck-Dichte-Beziehung der Elemente bei höheren — am Temperatur-Nullpunkt, v. H. Jensen. (Ph.) 877
Druck-Dichte-Beziehung: Die — der Elemente bei höheren Drucken am Temperatur-Nullpunkt, v. H. Jensen. (Ph.) 877
Dürichen, W., u. **F. Müller**, Zur Frage der Nullpunktsstabilität von Elektrometerröhrengeräten 957
Düsing-Schaefer, Lehrbuch der Experimental-Physik für technische Lehranstalten, v. K. Düsing. 6. Aufl. (B.) 391
Dutta, A. K., Über die Dispersion des Ultraschalls in Flüssigkeiten 186

E.

Ebert, H., Bestimmung der Wärmeausdehnung von einigen Aluminium- und Magnesiumlegierungen, sowie vom Rhodium 6
— u. **A. Kußmann**, Über den Einfluß allseitigen Druckes auf die Curietemperatur 598
Eckert, E., Technische Strahlungsaustauschrechnungen und ihre Anwendung in der Beleuchtungstechnik und beim Wärmeaustausch. (B.) 718
— Messung der Gesamtstrahlung von Wasserdampf und Kohlensäure in Mischung mit nichtstrahlenden Gasen bei Temperaturen bis zu 1300° C. (B.) 795
Ehrenhaft, F., Die Entwicklung und die Fortschritte in der Frage der Größen- und Ladungsbestimmung von Einzelteilchen (Zur Frage des Elementarquantums der Elektrizität.) I. II. Teil 673
— — Nachtrag 798
Eichstandgeräte: Zehn Jahre Erfahrungen in der Wahrung der „r"-Einheit und in der Meßgenauigkeit und der Konstanz der —, v. H. Küstner. (Z.B.) 743
Einecke, E., Das Gallium. (B.) 101
Einheiten: Eine Übersicht über die elektromagnetischen —, v. F. Hund 370
Einkristalline Spaltflächen: Verfahren zur Herstellung — von Metallen im Hochvakuum und seine Aussichten auf die Untersuchung gegenwärtiger Fragen der Oberflächenphysik, v. W. Kluge. 582
Einzelteilchen: Die Entwicklung und die Fortschritte in der Frage der Größen- und Ladungsbestimmung von — (Zur Frage des Elementarquantums der Elektrizität), v. F. Ehrenhaft. I. II. Teil 673
— — Nachtrag 798
Eisenschichten: Magnetische Eigenschaften dünner aufgedampfter —, v. K. R. Dixit . . . 580
Elastizitätsgrenze: Über die Molekularvorgänge an der —, v. A. Smekal 228
Elektreten: Über eine neue Art von —: Photoelektreten, v. G. Nadjakoff 226
Elektrische Doppelbrechung: Über die Temperaturabhängigkeit der — und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten, v. K.-H. Grodde 772
Elektrische Eigenschaften: Relaxation und —, v. H. Falkenhagen. (Ph.) 806
Elektrisches Feld: Weitere Erfahrung über die Axialität der Lichtemission des Wasserstoffatoms im —, v. J. Stark, R. Ritschl u. H. Verleger 503

Seite

Elektrisches Feld: Zusammenhang zwischen Verstärkung und Schwächung von Serien durch das —, v. R. Ritschl u. R. Siksna . . . 707
Elektrische Felder: Lichtemission und Ionisierung von Bewegungszuständen des Wasserstoffatoms in starken —, v. J. Stark u. R. Ritschl 517
Elektrischer Kerreffekt und Ordnungszustand in flüssiger und gasförmiger Kohlensäure, v. L. H. Borchert 156
Elektrische Leitfähigkeit: Über die — von Bleikristallen bei tiefen Temperaturen in starken magnetischen Querfeldern, v. E. Justi u. H. Scheffers 501
Elektrische Relaxationserscheinungen: Experimentelle Beiträge zu —, v. E. Plötze. (Ph.) 848
Elektrische und thermische Untersuchungen an Manganin, v. A. Schulze. II 300
Elektrisches Verhalten: Das — der Manganferrite, v. A. Schulze u. W. Gremmer 205
Elektrizität: Die Entwicklung und die Fortschritte in der Frage der Größen- und Ladungsbestimmung von Einzelteilchen (Zur Frage des Elementarquantums der —), v. F. Ehrenhaft. I. II. Teil 673
— — Nachtrag 798
Elektrodendicke: Der Einfluß der — und der Elektrodenstellung auf die Absolutbestimmung der r-Einheit, v. W. Wehrheim . . . 174
Elektrodenstellung: Der Einfluß der Elektrodendicke und der — auf die Absolutbestimmung der r-Einheit, v. W. Wehrheim 174
Elektrolyte: Zur Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit starker — bis zu hohen Feldstärken, v. H. Falkenhagen u. H. Fleischer . . . 305
Elektrolytlösungen: Die Depolarisation des molekularen Streulichtes von wäßrigen —, v. K. Hogrebe 23
Elektromagnetische Einheiten: Eine Übersicht über die —, v. F. Hund 376
Elektrometerröhrengeräte: Zur Frage der Nullpunktsstabilität von —, v. F. Müller u. W. Dürichen 657
Elektron: Bemerkungen zur „Ringstruktur des —", v. B. S. M. Rav 187
— Zur Geschichte der Vorstellung von der Axialität der Struktur des —, v. J. Stark 735
Elektronen: Die Geschwindigkeitsverteilung elastisch stoßender Elektronen in einem Gas, dessen Moleküle ihre Temperaturbewegung ausführen, v. R. Lichtenstein 646
Elektronenbestrahlte Leuchtmassen: Aufladepotentiale —, v. H. Bey 605
Elektroneninterferenzen: Über —, v. H. Boochs. (Ph.) 919
Elektronenleitung: Zusammenfassender Bericht über — und photochemische Vorgänge in Alkalihalogenidkristallen, v. R. W. Pohl. (Z.B.) 36
Elektronentheoretisches Modell: Über ein — des Supraleiters, v. H. Welker. (Ph.) 920
Elektrostatisches Meßverfahren: Messung des Anlaufmomentes von Asynchronmotoren durch ein neues —, v. J. Kluge u. H. E. Linckh. 367
Elektrotechniker: Mitgliederversammlung des Verbandes Deutscher — vom 22. bis 25. Mai 1938 in Köln. (N.) 398
Elemente: Die Druck-Dichte-Beziehung der — bei höheren Drucken am Temperatur-Nullpunkt, v. H. Jensen. (Ph.) 877

Seite

Elementarquantum: Die Entwicklung und die Fortschritte in der Frage der Größen- und Ladungsbestimmung von Einzelteilchen (Zur Frage des — der Elektrizität), v. F. Ehrenhaft. I. II. Teil 673
— — Nachtrag 798
Elementumwandlungen: Über — im Innern der Sterne, v. C. F. v. Weizsäcker. II 933
Entladungsbögen: Eigenschaften der Quecksilberhochdrucklampen mit mehreren —, v. J. Kern u. H. Krefft. (Ph.) 947
Erdatmosphäre: Zur Theorie der Lichtstreuung in der —, v. A. Hammad. (Z.) 168
Erk, S., u. W. Holzmüller, Nachwirkungserscheinungen bei mechanischer und thermischer Beanspruchung von Kunstharzen 535
Ertel, H., Methoden und Probleme der dynamischen Meteorologie. (B.) 501
Erwärmung: Die — des Kristalls beim Kosseleffekt, v. M. v. Laue 339
Eucken, A., u. L. Küchler, Zur Frage der Stoßanregung intramolekularer Schwingungen. (Ph.) 831

F.

Falkenhagen, H., Relaxation und elektrische Eigenschaften. (Ph.) 806
— u. **H. Fleischer,** Zur Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit starker Elektrolyte bis zu hohen Feldstärken 305
Faßkammer: Der Einfluß des Wandmaterials auf die Ionisationsmessung der Röntgenstrahlen mit der — und eine neuartige —, v. H. Hase u. H. Küstner 737
Feld: Weitere Erfahrung über die Axialität der Lichtemission des Wasserstoffatoms im elektrischen —, v. J. Stark, R. Ritschl u. H. Verleger 503
— Der Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die Polarisation von Spektrallinien im magnetischen —, v. J. Stark u. H. Verleger . . . 703
— Zusammenhang zwischen Verstärkung und Schwächung von Serien durch das elektrische —, v. R. Ritschl u. R. Siksna 707
— Über den Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die Polarisation der Lichtemission im magnetischen —, v. J. Stark u. H. Verleger. (Ph.) 896
Felder: Über die Widerstandsänderung von Aluminiumeinkristallen in starken magnetischen — bei tiefen Temperaturen, v. E. Justi u. H. Scheffers 105
— Lichtemission und Ionisierung von Bewegungszuständen des Wasserstoffatoms in starken elektrischen —, v. J. Stark u. R. Ritschl 517
— Ein neues, einfaches Magnetometer für mittlere bis stärkste —, v. A. Deubner 716
Feldstärken: Widerstandsmessungen am Kupferoxydul bei hohen —, v. F. P. Henninger . 216
— Zur Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit starker Elektrolyte bis zu hohen —, v. H. Falkenhagen u. H. Fleischer 305
Feldtkeller, R., Einführung in die Vierpoltheorie der elektrischen Nachrichtentechnik. (B.) . 668
Ferromagnetismus und Struktur von Manganferriten, v. A. Kußmann u. H. Nitka . . 208
— bei hochfrequenten Wechselfeldern, v. R. Becker. (Ph.) 85

Seite

Feste Körper: Über die innere Reibung —. II. Mitteilung: Thermische Dämpfung bei Biegeschwingungen, v. K. Bennewitz u. H. Rötger. (Ph.) 835
— Über Knallwellenausbreitung in Flüssigkeiten und —, v. O. v. Schmidt. (Ph.) 868
Feuergase: Bemerkung zu einer Arbeit v. A. Schack: „Über die Strahlung der — und ihre praktische Berechnung", v. O. Bronder . . 620
Finkelnburg, W., u. **O. Th. Hahn,** Über die Spektren des Zäsiummoleküls 98
— u. **H. Heß,** Über das von der Aureole des Kohle-Lichtbogens emittierte sogenannte Borsäurekontinuum 666
Fischer, E., Einfluß der Molekelstruktur auf die dielektrische Relaxation. (Nach Versuchen gemeinsam mit F. C. Frank, S. Miyamoto u. A. Budó.) (Ph.) 845
— u. **H. König,** Über die radiale Inhomogenität der Strahlungsemission in der kontrahierten Quecksilberbogensäule 313
Fischer, F., B. Gudden u. **M. Treu,** Über den Bleiglanzlichtdetektor 127
Fleischer, H., u. **H. Falkenhagen,** Zur Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit starker Elektrolyte bis zu hohen Feldstärken 305
Fleischmann, R., Zusammensetzung der durch langsame Neutronen erzeugten Cadmiumstrahlung. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
Fluor: Beziehungen zwischen den Umwandlungen des — durch α-Strahlen, v. N. K. Saha. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
Flüssige Kohlensäure: Elektrischer Kerreffekt und Ordnungszustand in — und gasförmiger Kohlensäure, v. L. H. Borchert 156
Flüssigkeiten: Die Struktur der Rayleighstrahlung von —, v. K. Birus 80
— Über die Dispersion des Ultraschalls in —, v. A. K. Dutta 186
— Absorption von Ultraschall in — nach einer optischen Meßmethode, v. H. Grobe . . . 333
— Quasi-kristalline und kristalline —, v. F. C. Frank 530
— Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von —, v. K.-H. Grodde 772
— Neuere Versuche zur Struktur, Relaxation und Dispersion in —, v. J. Malsch. (Ph.) . . . 840
— Über Knallwellenausbreitung in — und festen Körpern, v. O. v. Schmidt. (Ph.) 868
Foradori, E., Grundgedanken der Teiltheorie. (B.) 430
Forsman, K. E., Ein Untersetzer mit nur zwei Hochvakuumröhren für jede Stufe 410
Förster, Th., Die Lichtabsorption von Kohlenwasserstoffen nach der Quantenmechanik. (Ph.) 925
Frank, F. C., Quasi-kristalline und kristalline Flüssigkeiten 530
— Einfluß der Molekelstruktur auf die dielektrische Relaxation, v. E. Fischer. (Nach Versuchen gemeinsam mit —, S. Miyamoto u. A. Budó.) (Ph.) 845
Fredenhagen, K., Thermodynamische und kinetische Betrachtungen über das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigung von Lösungen 317
— — Bemerkung v. K. F. Herzfeld 325
Freie Drehbarkeit: Dipolmoment und —, v. A. Riedinger 380

Seite

Freie Drehbarkeit: Anomale Dispersion und —, v. A. Budó 706
Frequenzabhängigkeit: Zur — der Leitfähigkeit starker Elektrolyte bis zu hohen Feldstärken, v. H. Falkenhagen u. H. Fleischer . . 305
Friessche Schule: Abhandlungen der —. Neue Folge. Bd. VI. Heft 3 u. 4. (B.) 668
Frivold, O. E., O. Hassel u. **E. Hetland,** Brechungsexponent und Molrefraktion des leichten und schweren Schwefelwasserstoffs 224
— u. **L. Lunde,** Die magnetische Suszeptibilität von Sm^{+++} in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 293° und 800° K 571
Funke: Über den Lichtstoß des — und die Senkung der Funkenspannung durch ihn, v. M. Toepler 523
Funkenspannung: Über den Lichtstoß des Funkens und die Senkung der — durch ihn, v. M. Toepler 523
Funkenzähler: Über die Wirkungsweise des —, v. H. Greinacher. (Ph.) 966
Fürth, R., Bemerkungen zur Diskussion zwischen A. Deubner u. J. Kolb 198

G.

Gailer, K., Experimenteller Beitrag zur Frage der Gültigkeit des Spinerhaltungssatzes . . . 407
— Resonanzen bei der (n, α)-Umwandlung von Neon. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
Gas: Die Geschwindigkeitsverteilung elastisch stoßender Elektronen in einem —, dessen Moleküle ihre Temperaturbewegung ausführen, v. R. Lichtenstein 646
Gase: Beeinflussung der Breite und Lage von Spektrallinien durch —, v. P. Schulz (Z.B.) 412
— Die Bestimmung der an — inkohärent gestreuten Röntgenstrahlung, v. K. Hoffmann . . 695
— Zur Kolloidphysik disperser —, v. R. Auerbach. (Ph.) 875
Gasblasen: Kataphorese von —, v. A. Klemm . 783
Gasförmig: Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Depolarisationsgrades von — CO_2, N_2O und C_2H_2, v. R. Schmidt . . . 574
Gasförmige Kohlensäure: Elektrischer Kerreffekt und Ordnungszustand in flüssiger und —, v. L. H. Borchert 156
Gasinhalt: Genaue Bestimmung des — von Stahlflaschen, v. J. Otto 137
Gasströmungen: Reguliervorrichtung für schwache —, v. J. W. Hiby 167
Gene: Biologische Strahlenwirkung und Physik der —, v. P. Jordan. (Z.B.) 345
Genmoleküle: Zur Frage einer spezifischen Anziehung zwischen —, v. P. Jordan 711
Gentner, W., u. **W. Bothe,** Kernphotoeffekte mit den γ-Strahlen aus ^{11}B (p, γ). (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
Gerö, L., u. **R. Schmid,** Prädissoziation im CO-Spektrum bei 8,83 Volt 460
Geschwindigkeitsverteilung: Theoretische und experimentelle Beiträge zur Frage der turbulenten —, v. J. J. Sommer. Teil I, II . . 110, 434
— Die — elastisch stoßender Elektronen in einem Gas, dessen Moleküle ihre Temperaturbewegung ausführen, v. R. Lichtenstein . . . 646
Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte: 95. Versammlung der — in Stuttgart vom 18. bis 21. September 1938. (N.) 670

Seite

Gewicht: Begriffe — und Maße endgültig genormt. (N.) 502
Gey-Teichmann, Einführung in die Lehre vom Schuß (Ballistik). (B.) 430
Girard, P., u. P. Abadie, Die Rotation der Dipole in Lösungen 691
Gleichrichterwirkung: Theoretische Betrachtungen über die —, v. F. H. Müller 793
Gleichstrom: Überlagerung von — und Wechselstrom in Stromverbrauchern mit quadratischer Leistungsaufnahme, v. W. Leo . . . 201
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Systemnummer 22, Lief. 2; 35, Teil A, Lief. 5; Anh. zu 27, Teil A; 22, Lief. 3; Lief. 4; 24; 27, Teil A, Lief. 1; Lief. 2; Teil B, Lief. 1; 30, Teil C, Lief. 1; Teil D, Erg.-Bd. 1; 63 bis 68 (B.) 135, 505
Gorman, M., R. M. Davis u. P. M. Groß, Die Dipolmomente ungesättigter Verbindungen. II . 181
Gorter, C. J., Paramagnetische Dispersion und Absorption. (Ph.) 815
Graßmann, E., u. K. Diebner, Künstliche Radioaktivität. III. (Z.B.) 499
Greinacher, H., Über die Wirkungsweise des Funkenzählers. (Ph.) 906
Gremmer, W., u. A. Schulze, Das elektrische Verhalten der Manganferrite 205
— u. H. v. Steinwehr, Bemerkungen über die Korrektion für den Wicklungsraum der Spulen an der Rayleighschen Stromwaage 399
Grimsehl-Tomaschek, Lehrbuch der Physik, Bd. II, z. 8. Aufl. (B.) 604
Grobe, H., Absorption von Ultraschall in Flüssigkeiten nach einer optischen Meßmethode . . 333
Grodde, K.-H., Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten 772
Groß, P. M., M. Gorman u. R. M. Davis, Die Dipolmomente ungesättigter Verbindungen. II . . 181
Größenbestimmung: Die Entwicklung und die Fortschritte in der Frage der — und Ladungsbestimmung von Einzelteilchen (Zur Frage des Elementarquantums der Elektrizität), v. F. Ehrenhaft. I. II. Teil 673
— — Nachtrag 798
Gudden, B., F. Fischer u. M. Treu, Über den Bleiglanzlichtdetektor 127
Gummi: Prüfung von — des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (DVM). (N.) 566

H.

Haake, H., u. W. Döring, Die Wandenergie bei großen Barkhausen-Sprüngen. (Ph.) 865
Haas, A., Elementare Physik. (B.) 101
Hahn, O. Th., u. W. Finkelnburg, Über die Spektren des Zäsiummoleküls 98
Halbleiter: Über das Verhalten von — im Hochfrequenzfeld, v. P. Henninger. (Ph.) . . . 911
Hamanke, E., Physik des Alltags. (B.) 564
Hamel, G., Integralgleichungen. (B.) 589
Hammad, A., Zur Theorie der Lichtstreuung in der Erdatmosphäre. Bemerkung zu einer Arbeit v. Tichanowsky. (Z.) 168
Hanle, W., u. O. Maercks, Eine neue Meßmethode der Trägheit des Kerreffekts. (Ph.) 852
Hartog, J. P. den, Mechanische Schwingungen. Dtsche Bearb. v. G. Mesmer. (B.) 135
Hase, H., u. H. Küstner, Der Einfluß des Wandmaterials auf die Ionisationsmessung der Röntgenstrahlen mit der Faßkammer und eine neuartige Faßkammer 737
Hassel, O., O. E. Frivold u. E. Hetland, Brechungsexponent und Molrefraktion des leichten und schweren Schwefelwasserstoffs 224
Hauk, V., u. R. Herzog, Vergrößerung des Auflösungsvermögens bei Massenspektrographen 463
Heidenreich, F., u. R. Jaeger, Beton als Schutzstoff gegen harte Röntgenstrahlen 541
— — Berichtigung 622
Henninger, F. P., Widerstandsmessungen am Kupferoxydul bei hohen Feldstärken . . . 216
Henninger, P., Über das Verhalten von Halbleitern im Hochfrequenzfeld. (Ph.) 911
Herzfeld, K. F., Zu Herrn Fredenhagens Erwiderung auf meine Arbeit über Dampfdruckerniedrigung 325
Herzog, R., u. V. Hauk, Vergrößerung des Auflösungsvermögens bei Massenspektrographen 463
Hess, H., u. W. Finkelnburg, Über das von der Aureole des Kohle-Lichtbogens emittierte sogenannte Borsäurekontinuum 666
Hetland, E., O. E. Frivold u. O. Hassel, Brechungsexponent und Molrefraktion des leichten und schweren Schwefelwasserstoffs 224
Hiby, J. W., Reguliervorrichtung für schwache Gasströmungen 167
Hippauf, E., u. R. Stein, Versuche zur Ermittlung des Verlaufes des dielektrischen Nachladestromes 90
Hochfrequente Wechselfelder: Ferromagnetismus bei —, v. R. Becker. (Ph.) 856
Hochfrequenzfeld: Über das Verhalten von Halbleitern im —, v. P. Henninger. (Ph.) 911
Hochpolymere Substanzen: Über die Einwirkung von Ultraschallwellen auf Lösungen —, v. E. Thieme 384
Hochspannung: Ein neues Verfahren zur Kurvenmessung bei —, v. H. E. Linckh 727
Hochvakuum: Verfahren zur Herstellung einkristalliner Spaltflächen von Metallen im — und seine Aussichten auf die Untersuchung gegenwärtiger Fragen der Oberflächenphysik, v. W. Kluge 582
Hochvakuumröhren: Ein Untersetzer mit nur zwei — für jede Stufe, v. K. E. Forsman . . 410
Höchstspannungswandler: Zur Prüfung von —, I, v. W. Hohle u. W. Hüter 288
— — II, v. W. Hohle 296
Hoffmann, K., Die Bestimmung der an Gasen inkohärent gestreuten Röntgenstrahlung . . 695
Hogrebe, K., Die Depolarisation des molekularen Streulichtes von wäßrigen Elektrolytlösungen 23
Hohle, W., Zur Prüfung von Höchstspannungswandlern II 296
— u. W. Hüter, Zur Prüfung von Höchstspannungswandlern I 288
— u. W. Rump, Prüfung empfindlicher Wechselstrom-Zeigerinstrumente mit Nullmethoden 109
Hollmann, H. E., Physik und Technik der ultrakurzen Wellen. 2 Bde. (B.) 101
Holzmüller, W., u. S. Erk, Nachwirkungserscheinungen bei mechanischer und thermischer Beanspruchung von Kunstharzen 535
Hopf, E., Ergodentheorie. (B.) 718
Hund, F., Eine Übersicht über die elektromagnetischen Einheiten 376
Hüter, W., u. W. Hohle, Zur Prüfung von Höchstspannungswandlern I 288

Seite

„Hütte", Taschenbuch der Stoffkunde (Stoffhütte). Hrsg. v. Akad. Ver. Hütte, e. V. Bearb. v. G. Sinner. (B.) 102
Hydrodynamik: Experimentelle Untersuchungen zur — der Kugel, v. W. Möller 57
Hyperfeinstruktur: Die — der Aluminium-Funkenlinie 2669,2 Å, v. R. Ritschl . . . 287

I.

Inhomogenität: Über die radiale — der Strahlungsemission in der kontrahierten Quecksilberbogensäule, v. E. Fischer u. H. König 313
Inkohärent gestreute Röntgenstrahlung: Die Bestimmung der an Gasen —, v. K. Hoffmann 695
Innere Reibung: Über die — fester Körper. II. Mitteilung: Thermische Dämpfung bei Biegeschwingungen, v. K. Bennewitz u. H. Rötger. (Ph.) 835
Intramolekulare Schwingungen: Zur Frage der Stoßanregung —, v. A. Eucken u. L. Küchler. (Ph.) 831
Ionen: Ramanspektren der ClO'-, ClO'_4- und BO'''_3- —, v. Th. G. Kujumzelis. (Vorläufige Mitteilung.) 665
Ionenstrahlen: Messung von — mit dem Bolometer, v. E. Leimberger 150
Ionisationskammer: Eine Methode zur Bestimmung der Richtung und zur Unterscheidung von α- und H-Strahlen in einer —, v. J. Schintlmeister 612
Ionisationsmessung: Der Einfluß des Wandmaterials auf die — der Röntgenstrahlen mit der Faßkammer und eine neuartige Faßkammer, v. H. Hase u. H. Küstner 737
Ionisierung: Lichtemission und — von Bewegungszuständen des Wasserstoffatoms in starken elektrischen Feldern, v. J. Stark und R. Ritschl 517
Irreversible Wandverschiebungen: Versuche über reversible und — zwischen antiparallel magnetisierten Weißschen Bezirken, v. M. Kersten. (Ph.) 860
Isabellin: Über den Widerstandswerkstoff —, v. A. Schulze 401
Isolationswiderstand: Über den — von keramischen Werkstoffen bei Temperaturen bis zu 900°, v. G. Pfestorf u. E.-F. Richter . . 141

J.

Jaeger, R., u. **F. Heidenreich,** Beton als Schutzstoff gegen harte Röntgenstrahlen 541
— — Berichtigung 622
— u. **H. Stubbe,** Strahlenschutzmessungen in medizinischen und technischen Röntgenbetrieben unter Berücksichtigung der Keimschädigungsgefahr 671
Jahrbuch der Lilienthal-Gesellschaft für Luftfahrtforschung 1936. (B.) 136
— der Vereinigung für Luftfahrtforschung 1935. (B.) 136
Jensen, H., Die Druck-Dichte-Beziehung der Elemente bei höheren Drucken am Temperatur-Nullpunkt. (Ph.) 877
Jentzsch, F., Über optische Abbildung. (Ph.) . . 928
Johannsen, G., u. **H. Nitka,** Über die α-β-Umwandlung des Mangan 440
Jordan, P., Biologische Strahlenwirkung und Physik der Gene. (Z.B.) 345

Seite

Jordan, P., Zur Frage einer spezifischen Anziehung zwischen Genmolekülen 711
— Die Physik des 20. Jahrhunderts. (B.) . . . 795
— Zur Analyse der biologischen Wirkung von Strahlungsquanten. (Ph.) 951
Justi, E., Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase. (B.) . . . 669
— u. **H. Scheffers,** Über die Widerstandsänderung von Aluminiumeinkristallen in starken magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen 105
— — Über die elektrische Leitfähigkeit von Bleikristallen bei tiefen Temperaturen in starken magnetischen Querfeldern 591

K.

Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg: Kernphysikalische Arbeiten aus dem —, v. W. Bothe. (Ph.) . . . 879
Kalium: Das Verhalten zusammengesetzter Photokathoden des K, Rb und Cs im Ultravioletten, v. W. Kluge. (Ph.) 911
Kanalstrahlen: Weitere Versuche zur Polarisation der Lichtemission von —, v. H. Angenetter u. H. Verleger 328
Kanalstrahlenstoß: Der Effekt des — auf die Polarisation von Spektrallinien im magnetischen Feld, v. J. Stark u. H. Verleger 703
— Über den Effekt des — auf die Polarisation der Lichtemission im magnetischen Feld, v. J. Stark u. H. Verleger. (Ph.) 896
Kataphorese von Gasblasen, v. A. Klemm . . 783
Kayser, H., Statistik der Spektroskopie 466
Keimschädigungsgefahr: Strahlenschutzmessungen in medizinischen und technischen Röntgenbetrieben unter Berücksichtigung der —, v. R. Jaeger u. H. Stubbe 671
Kemble, E. C., The Fundamental Principles of Quantum Mechanics. (B.) 589
Keramische Werkstoffe: Über den Isolationswiderstand von — bei Temperaturen bis zu 900°, v. G. Pfestorf u. E.-F. Richter . . . 141
Kern, J., u. **H. Krefft,** Eigenschaften der Quecksilberhochdrucklampen mit mehreren Entladungsbögen. (Ph.) 947
Kernphotoeffekte mit den γ-Strahlen aus $^{11}B(p,\gamma)$, v. W. Bothe u. W. Gentner. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
Kernphysikalische Arbeiten aus dem Institut für Physik am Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, v. W. Bothe. (Ph.) 879
Kerntrümmer: Über die Winkelverteilung der — der Umwandlungen $D + D = {}^3H + p$ und $^{11}B + p = {}^8Be + \alpha$, v. H. Neuert. (Ph.) . 890
Kerreffekt: Elektrischer — und Ordnungszustand in flüssiger und gasförmiger Kohlensäure, v. L. H. Borchert 156
— Eine neue Meßmethode der Trägheit des —, v. O. Maercks u. W. Hanle. (Ph.) 852
Kerrkonstanten: Eine Methode für absolute Messung der — mit Wechselspannung, v. Y. Björnståhl. 585
Kersten, M., Versuche über reversible und irreversible Wandverschiebungen zwischen antiparallel magnetisierten Weißschen Bezirken. (Ph.) 860
Kieselgurformstein: Die Wärmeleitzahl von Porzellan und — bis 800° C, v. W. Koch . . . 431

Seite

Kinetische Betrachtungen: Thermodynamische und — über das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigung von Lösungen, v. K. Fredenhagen 317
— — Bemerkung von K. F. Herzfeld 325
Klemm, A., Kataphorese von Gasblasen . . . 783
Kluge, J., u. H. E. Linckh, Messung des Anlaufmomentes von Asynchronmotoren durch ein neues elektrostatisches Meßverfahren . . . 367
Kluge, W., Verfahren zur Herstellung einkristalliner Spaltflächen von Metallen im Hochvakuum und seine Aussichten auf die Untersuchung gegenwärtiger Fragen der Oberflächenphysik 582
— Das Verhalten zusammengesetzter Photokathoden des *K*, *Rb* und *Cs* im Ultravioletten. (Ph.) 911
Knallwellenausbreitung: Über — in Flüssigkeiten und festen Körpern, v. O. v. Schmidt. (Ph.) 868
Kneser, H. O., Die akustischen Relaxationserscheinungen. (Ph.) 800
Koch, W., Die Wärmeleitzahl von Porzellan und Kieselgurformstein bis 800° C 431
Kohle-Lichtbogen: Über das von der Aureole des — emittierte sogenannte Borsäurekontinuum, v. W. Finkelnburg u. H. Hess 666
Kohlenoxydhämoglobin: Dielektrische Untersuchung von —, v. S. Arrhenius 559
Kohlenoxyd-Spektrum: Prädissoziation im *CO*-Spektrum bei 8,83 Volt, v. R. Schmid u. L. Gerö 460
Kohlensäure: Die Absorption der — im Gebiet der Bande $\lambda = 4{,}3\mu$ zwischen 300° und 1000° absolut, v. C. Tingwaldt 1
— — Bemerkung v. O. Bronder 620
— Elektrischer Kerreffekt und Ordnungszustand in flüssiger und gasförmiger —, v. L. H. Borchert 136
— Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Depolarisationsgrades von gasförmigem CO_2, N_2O und C_2H_2, v. R. Schmidt 574
Kohlenwasserstoffe: Die Lichtabsorption von — nach der Quantenmechanik, v. Th. Förster. (Ph.) 925
Kohler, M., Transversale und longitudinale Widerstandsänderung von zweiwertigen Metallen kubisch-raumzentrierter Kristallstruktur . . 9
Koinzidenzmessungen an den β- und γ-Strahlen des künstlich radioaktiven Arsens, v. F. Norling. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
Kolb, J., Über die Wirkung von polarisiertem Licht auf die Brownsche Bewegung 194
— — Bemerkungen v. A. Deubner 198
— — Bemerkungen v. R. Fürth 198
Kollath, R., Einige Versuche zur Sekundärelektronen-Emission. (Ph.) 916
Kolloidphysik: Zur — disperser Gase, v. R. Auerbach. (Ph.) 875
Konen, H., Physikalische Plaudereien. Gegenwartsprobleme und ihre technische Bedeutung. (B.) 957
König, A., Die Fernrohre und Entfernungsmesser. 2. Aufl. (B.) 232
König, H., u. E. Fischer, Über die radiale Inhomogenität der Strahlungsemission in der kontrahierten Quecksilberbogensäule. 313
Körper: Über die innere Reibung fester —, II. Mitteilung: Thermische Dämpfung bei Biegeschwingungen, v. K. Bennewitz u. H. Rötger. (Ph.) 835

Seite

Körper: Über Knallwellenausbreitung in Flüssigkeiten und festen —, v. O. v. Schmidt. (Ph.) 868
Korrektion: Bemerkungen über die — für den Wicklungsraum der Spulen an der Rayleighschen Stromwaage, v. H. v. Steinwehr u. W. Gremmer 399
Kosmische Strahlung: Mehrfachzertrümmerung von Atomkernen durch —; Ergebnisse aus 154 Zertrümmerungssternen in photographischen Platten, v. H. Wambacher. (Ph.) . 883
Kosseleffekt: Die Erwärmung des Kristalls beim —, v. M. v. Laue 339
Krefft, H., u. J. Kern, Eigenschaften der Quecksilberhochdrucklampen mit mehreren Entladungsbögen. (Ph.) 947
Kremann, R., u. M. Pestener, Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. (B.) 200
Kristall: Die Erwärmung des — beim Kosseleffekt, v. M. v. Laue 339
Kristalline Flüssigkeiten: Quasi-kristalline und —, v. F. C. Frank 530
Kristallstruktur: Transversale und longitudinale Widerstandsänderung von zweiwertigen Metallen kubisch-raumzentrierter —, v. M. Kohler 9
Kronig, R. de L., Zur Theorie der Relaxationserscheinungen. (Ph.) 823
Küchler, L., u. A. Eucken, Zur Frage der Stoßanregung intramolekularer Schwingungen. (Ph.) 831
Kugel: Experimentelle Untersuchungen zur Hydrodynamik der —, v. W. Möller 57
Kujumzelis, Th. G., Ramanspektren der ClO'-, ClO_4'- und BO_3'''-Ionen. (Vorläufige Mitteilung.) 665
Kunstharze: Nachwirkungserscheinungen bei mechanischer und thermischer Beanspruchung von —, v. S. Erk u. W. Holzmüller . . . 535
Künstlich radioaktives Arsen: Koinzidenzmessungen an den β- und γ-Strahlen des —, v. F. Norling. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
Künstliche Radioaktivität, v. K. Diebner u. E. Graßmann. III. (Z.B.) 469
Kupfer: Über Kennlinien am System — -Kupferoxydul- —, v. E. Wehner 445
Kupferoxydul: Widerstandsmessungen am — bei hohen Feldstärken, v. F. P. Henninger . 216
— Über Kennlinien am System Kupfer- -Kupfer, v. E. Wehner 445
— Über das — und den Kupferoxydulgleichrichter, v. H. Nöldge 546
Kupferoxydulgleichrichter: Über das Kupferoxydul und den —, v. H. Nöldge 549
Kurvenmessung: Ein neues Verfahren zur — bei Hochspannung, v. H. E. Linckh 747
Küstner, H., Zehn Jahre Erfahrungen in der Wahrung der „r"-Einheit und in der Meßgenauigkeit und der Konstanz der Eichstandgeräte. (Z.B.) 743
— u. H. Hase, Der Einfluß des Wandmaterials auf die Ionisationsmessung der Röntgenstrahlen mit der Faßkammer und eine neuartige Faßkammer 737
Kußmann, A., u. H. Ebert, Über den Einfluß allseitigen Druckes auf die Curietemperatur . 598
— u. H. Nitka, Ferromagnetismus und Struktur von Manganferriten 208
— — Magnetische und röntgenographische Untersuchungen an Nickel-Platin-Legierungen . . 373

L.

Seite

Ladungsbestimmung: Die Entwicklung und die Fortschritte in der Frage der Größen- und — von Einzelteilchen (Zur Frage des Elementarquantums der Elektrizität), v. F. Ehrenhaft. I. II. Teil 673
— — Nachtrag 798
Ladungsstrom: Der anomale — in Seignettesalzkristallen, v. E. Seidl 714
Laue, M. v., Die Erwärmung des Kristalls beim Kosseleffekt 339
Legierungen: Magnetische und röntgenographische Untersuchungen an Nickel-Platin- —, v. A. Kußmann u. H. Nitka 373
Leimberger, E., Messung von Ionenstrahlen mit dem Bolometer 150
Leitfähigkeit: Zur Frequenzabhängigkeit der — starker Elektrolyte bis zu hohen Feldstärken, v. H. Falkenhagen u. H. Fleischer . . . 305
— Über die elektrische — von Bleikristallen bei tiefen Temperaturen in starken magnetischen Querfeldern, v. E. Justi u. H. Scheffers 591
Lenard, P., Große Naturforscher. 3., verm. Aufl. (B.) 102
Leo, W., Überlagerung von Gleich- und Wechselstrom in Stromverbrauchern mit quadratischer Leistungsaufnahme 201
Leuchtdichte: Quecksilberdampflampen hoher —, v. R. Rompe u. W. Thouret. (Ph.) . 944
Leuchtmassen: Aufladepotentiale elektronenbestrahlter —, v. H. Bey 605
Leuchtstoffe: Zur Physik der Strahlungsumwandlung durch —, v. M. Schön. (Ph.) 940
Leuchtvorgang: Untersuchungen über das An- und Abklingen des — bei Phosphoren, v. A. Schleede u. B. Bartels. I. Mitteilung. (Ph.) 936
Licht: Über die Wirkung von polarisiertem — auf die Brownsche Bewegung, v. J. Kolb 194
— — Bemerkungen v. A. Deubner 198
— — Bemerkungen v. R. Fürth 198
Lichtabsorption: Die — von Kohlenwasserstoffen nach der Quantenmechanik, v. Th. Förster. (Ph.) 925
Lichtemission: Weitere Versuche zur Polarisation der — von Kanalstrahlen, v. H. Angenetter u. H. Verleger 328
— Weitere Erfahrung über die Axialität der — des Wasserstoffatoms im elektrischen Feld, v. J. Stark, R. Ritschl u. H. Verleger . 503
— und Ionisierung von Bewegungszuständen des Wasserstoffatoms in starken elektrischen Feldern, v. J. Stark u. R. Ritschl 517
— Über den Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die Polarisation der — im magnetischen Feld, v. J. Stark u. H. Verleger. (Ph.) 896
Lichtenstein, R., Die Geschwindigkeitsverteilung elastisch stoßender Elektronen in einem Gas, dessen Moleküle ihre Temperaturbewegung ausführen 646
Lichtstoß: Über den — des Funkens und die Senkung der Funkenspannung durch ihn, v. M. Toepler 523
Lichtstreuung: Zur Theorie der — in der Erdatmosphäre, v. A. Hammad. (Z.) 168
Linckh, H. E., Ein neues Verfahren zur Kurvenmessung bei Hochspannung 727
— u. **J. Kluge,** Messung des Anlaufmomentes von Asynchronmotoren durch ein neues elektrostatisches Meßverfahren 367
Lipfert, K., Das Fernsehen. (B.) 670

Seite

Lösungen: Thermodynamische und kinetische Betrachtungen über das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigung von —, v. K. Fredenhagen 317
— — Bemerkung v. K. F. Herzfeld 325
— Über die Einwirkung von Ultraschallwellen auf — hochpolymerer Substanzen, v. E. Thieme 384
— Die Rotation der Dipole in —, v. P. Girard u. P. Abadie 691
Lunde, L., u. **O. E. Frivold,** Die magnetische Suszeptibilität von Sm^{+++} in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 293° und 800° K . 571

M.

Magnesiumlegierungen: Bestimmung der Wärmeausdehnung von einigen Aluminium- und —, sowie vom Rhodium, v. H. Ebert 6
Magnetische Doppelbrechung: Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen und — von Flüssigkeiten, v. K.-H. Grodde 772
Magnetische Eigenschaften dünner aufgedampfter Eisenschichten, v. K. R. Dixit 580
Magnetisches Feld: Der Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die Polarisation von Spektrallinien im —, v. J. Stark u. H. Verleger 703
— Über den Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die Polarisation der Lichtemission im —, v. J. Stark u. H. Verleger. (Ph.) 896
Magnetische Felder: Über die Widerstandsänderung von Aluminiumeinkristallen in starken — bei tiefen Temperaturen, v. E. Justi u. H. Scheffers 105
Magnetische Querfelder: Über die elektrische Leitfähigkeit von Bleikristallen bei tiefen Temperaturen in starken —, v. E. Justi u. H. Scheffers 591
Magnetische Suszeptibilität: Die — von Sm^{+++} in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 293° und 800° K, v. O. E. Frivold u. L. Lunde 571
Magnetische und röntgenographische Untersuchungen an Nickel-Platin-Legierungen, v. A. Kußmann u. H. Nitka 373
Magnetisierte Weißsche Bezirke: Versuche über reversible und irreversible Wandverschiebungen zwischen antiparallel —, v. M. Kersten. (Ph.) 860
Magnetometer: Ein neues, einfaches — für mittlere bis stärkste Felder, v. A. Deubner . 716
Malsch, J., Neuere Versuche zur Struktur, Relaxation und Dispersion in Flüssigkeiten. (Ph.) 840
Mangan: Über die α-β-Umwandlung des —, v. G. Johannsen u. H. Nitka 440
Manganferrite: Das elektrische Verhalten der —, v. A. Schulze u. W. Gremmer 295
— Ferromagnetismus und Struktur von —, v. A. Kußmann u. H. Nitka 208
— Dielektrische Eigenschaften von —, v. E. Blechschmidt 212
Manganin: Elektrische und thermische Untersuchungen an —, v. A. Schulze II 300
Maercks, O., u. **W. Hanle,** Eine neue Meßmethode der Trägheit des Kerreffekts. (Ph.) 852
Massenspektrographen: Vergrößerung des Auflösungsvermögens bei —, v. R. Herzog u. V. Hauk 463
Massenspektrographie: Die Substandards in der —, v. J. Mattauch. (Ph.) 892
Materialprüfungen der Technik: Deutscher Verband für die —. 27. Verbandsversammlung v. 17.-19. Okt. 1938 in Wien. (N.) 694

Seite

Mattauch, J., Die Substandards in der Massenspektrographie. (Ph.) 892
Mechanische Beanspruchung: Nachwirkungserscheinungen bei — und thermischer Beanspruchung von Kunstharzen, v. S. Erk u. W. Holzmüller 535
Mehrfachzertrümmerung von Atomkernen durch kosmische Strahlung; Ergebnisse aus 154 Zertrümmerungssternen in photographischen Platten, v. H. Wambacher. (Ph.) 883
Meßgenauigkeit: Zehn Jahre Erfahrungen in der Wahrung der „r"-Einheit und in der — und der Konstanz der Eichstandgeräte, v. H. Küstner. (Z.B.) 743
Meßmethode: Absorption von Ultraschall in Flüssigkeiten nach einer optischen —, v. H. Grobe 333
— Eine neue — der Trägheit des Kerreffekts, v. O. Maercks u. W. Hanle. (Ph.) 852
Messung von Ionenstrahlen mit dem Bolometer, v. E. Leimberger 150
— des Anlaufmomentes von Asynchronmotoren durch ein neues elektrostatisches Meßverfahren, v. J. Kluge u. H. E. Linckh 367
— Die — der Zeichenschärfe von Verstärkerfolien, v. H. Nitka 436
— Eine Methode zur — von Röntgenintensitäten mit dem Zählrohr, v. P. Ohlin 567
— Eine Methode für absolute — der Kerrkonstanten mit Wechselspannung, v. Y. Björnståhl 585
Meßverfahren: Messung des Anlaufmomentes von Asynchronmotoren durch ein neues elektrostatisches —, v. J. Kluge u. H. E. Linckh . 367
Metalle: Transversale und longitudinale Widerstandsänderung von zweiwertigen — kubischraumzentrierter Kristallstruktur, v. M. Kohler 9
— Verfahren zur Herstellung einkristalliner Spaltflächen von — im Hochvakuum und seine Aussichten auf die Untersuchung gegenwärtiger Fragen der Oberflächenphysik, v. W. Kluge 582
Metallflächen: Zur Struktur polierter —, v. E. Plessing 618
Michael, W., Theorie der Wechselstrommaschinen in vektorieller Darstellung. (B.) 199
Mie, G., Die Denkweise der Physik und ihr Einfluß auf die geistige Einstellung des heutigen Menschen. (B.) 103
Mikroskop: Zur Bilderzeugung im —, v. H. Boersch. (Ph.) 933
Miyamoto, S.: Einfluß der Molekelstruktur auf die dielektrische Relaxation, v. E. Fischer. (Nach Versuchen gemeinsam mit F. C. Frank, — u. A. Budó.) (Ph.) 845
— u. **A. Budó**, Relaxationszeit und Molekülgestalt. (Z.) 587
Molekelstruktur: Einfluß der — auf die dielektrische Relaxation, v. E. Fischer. (Nach Versuchen gemeinsam mit F. C. Frank, S. Miyamoto u. A. Budó.) (Ph.) 845
Molekulares Streulicht: Die Depolarisation des — von wäßrigen Elektrolytlösungen, v. K. Hogrebe 23
Molekularvorgänge: Über die — an der Elastizitätsgrenze, v. A. Smekal 228
Molekule: Die Geschwindigkeitsverteilung elastisch stoßender Elektronen in einem Gas, dessen — ihre Temperaturbewegung ausführen, v. R. Lichtenstein 646

Seite

Molekülgestalt: Relaxationszeit und —, v. S. Miyamoto u. A. Budó. (Z.) 587
Möller, W., Experimentelle Untersuchungen zur Hydrodynamik der Kugel 57
Molrefraktion: Brechungsexponent und — des leichten und schweren Schwefelwasserstoffs, v. O. E. Frivold, O. Hassel u. E. Hetland 224
Mönch, G., Vakuumtechnik im Laboratorium. (B.) 670
Müller, F., u. W. Dürichen, Zur Frage der Nullpunktsstabilität von Elektrometerröhrengeräten 657
Müller, F. H., Theoretische Betrachtungen über die Gleichrichterwirkung 793

N.

Nachladestrom: Versuche zur Ermittlung des Verlaufes des dielektrischen —, v. E. Hippauf u. R. Stein 90
Nadjakoff, G., Über eine neue Art von Elektreten: Photoelektreten 226
Nebelkammer: Eine neue radial expandierende —, v. F. Trey 343
Nentwig, K., Lichtempfindliche Zellen. (B.) . . 103
Neon: Resonanzen bei der (n, α)-Umwandlung von —, v. K. Gailer. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
Neuber, H., Kerbspannungslehre. (B.) 565
Neuert, H., Der Überschlag in Vakuumröhren bei hohen Spannungen 309
— Über die Winkelverteilung der Kerntrümmer der Umwandlungen $D + D = {}^3H + p$ und ${}^{11}B + p = {}^8Be + \alpha$. (Ph.) 890
Neutronen: Zusammensetzung der durch langsame — erzeugten Cadmiumstrahlung, v. R. Fleischmann. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
Nickel-Platin-Legierungen: Magnetische und röntgenographische Untersuchungen an —, v. A. Kußmann u. H. Nitka 373
Nitka, H., Die Messung der Zeichenschärfe von Verstärkerfolien 436
— u. **G. Johannsen**, Über die α-β-Umwandlung des Mangan 440
— u. **A. Kußmann**, Ferromagnetismus und Struktur von Manganferriten 208
— —Magnetische und röntgenographische Untersuchungen an Nickel-Platin-Legierungen . 373
Nöldge, H., Über das Kupferoxydul und den Kupferoxydulgleichrichter 540
Norling, F., Koinzidenzmessungen an den β- und γ-Strahlen des künstlich radioaktiven Arsens. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
Nulleffekt: Bestimmung des — an Zählrohren, v. H. Osterwisch 661
Nullmethoden: Prüfung empfindlicher Wechselstrom-Zeigerinstrumente mit —, v. W. Hohle u. W. Rump 169
Nullpunktsstabilität: Zur Frage der — von Elektrometerröhrengeräten, v. F. Müller u. W. Dürichen 657

O.

Oberflächenphysik: Verfahren zur Herstellung einkristalliner Spaltflächen von Metallen im Hochvakuum und seine Aussichten auf die Untersuchung gegenwärtiger Fragen der — v. W. Kluge 582

Seite

Ohlin, P., Eine Methode zur Messung von Röntgenintensitäten mit dem Zählrohr 567
Optische Abbildung: Über —, v. F. Jentzsch. (Ph.) 928
Optische Instrumente: Neuere Untersuchungen über Sehschärfe, Auflösungsvermögen der — und besonders des menschlichen Auges, v. H. Schober. (Ph.) 934
Optische Meßmethode: Absorption von Ultraschall in Flüssigkeiten nach einer —, v. H. Grobe 333
Osterwisch, H., Bestimmung des Nulleffektes an Zählrohren 661
Otto, J., Genaue Bestimmung des Gasinhalts von Stahlflaschen 137

P.

Paramagnetische Dispersion und Absorption, v. C. J. Gorter. (Ph.) 815
Paramagnetische Relaxation: Die —, v. P. Debye 616
Paris: Auszeichnungen auf der Weltausstellung — 1937. (N.) 56
Peristerakis, S., u. K. Alexopoulos, Streuung von Röntgenstrahlen an Beryllium unter kleinen Winkeln 688
Pestener, M., u. R. Kremann, Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. (B.) 200
Pfestorf, G., u. E.-F. Richter, Über den Isolationswiderstand von keramischen Werkstoffen bei Temperaturen bis zu 900° 141
Phosphore: Untersuchungen über das An- und Abklingen des Leuchtvorganges bei —, v. A. Schleede u. B. Bartels. I. Mitteilung. (Ph.) 936
Photochemische Vorgänge: Zusammenfassender Bericht über Elektronenleitung und — in Alkalihalogenidkristallen, v. R. W. Pohl. (Z.B.) 36
Photoelektreten: Über eine neue Art von Elektreten: —, v. G. Nadjakoff 226
Photographische Platten: Mehrfachzertrümmerung von Atomkernen durch kosmische Strahlung; Ergebnisse aus 154 Zertrümmerungssternen in —, v. H. Wambacher. (Ph.) . . 883
Photokathoden: Das Verhalten zusammengesetzter — des *K*, *Rb* und *Cs* im Ultravioletten, v. W. Kluge. (Ph.) 911
— Zur Wirkungsweise zusammengesetzter —, v. H. Teichmann. (Ph.) 914
Physikalisch-Technische Reichsanstalt: Bericht über die Tätigkeit der — im Jahre 1937 . . . 233
— Veröffentlichungen der — im Jahre 1937 . . 282
Physikalische Wirklichkeit und dogmatische Atomtheorien, v. J. Stark 189
— — Antwort auf Starks Bemerkungen, v. B. S. M. Rao 193
Planck, M., Religion und Naturwissenschaft. (B.) 200
— Zum 80. Geburtstage 23. April 1938 327
Platin-Nickel-Legierungen: Magnetische und röntgenographische Untersuchungen an —, v. A. Kußmann u. H. Nitka 373
Plessing, E., Zur Struktur polierter Metallflächen 618
Plötze, E., Experimentelle Beiträge zu elektrischen Relaxationserscheinungen. (Ph.) 848
Poggendorff, J. C., Biographisch-literarisches Handwörterbuch für Mathematik, Astronomie, Physik mit Geophysik, Chemie, Kristallographie und verwandte Wissensgebiete. Bd. VI: 1923 bis 1931. 2. Teil. (B.) 589

Seite

Pohl, R. W., Zusammenfassender Bericht über Elektronenleitung und photochemische Vorgänge in Alkalihalogenidkristallen. (Z.B.) . . 36
Polarisation: Weitere Versuche zur — der Lichtemission von Kanalstrahlen, v. H. Angenetter u. H. Verleger 328
— Der Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die — von Spektrallinien im magnetischen Feld, v. J. Stark u. H. Verleger 763
— Über den Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die — der Lichtemission im magnetischen Feld, v. J. Stark u. H. Verleger. (Ph.) . . 896
Polarisiertes Licht: Über die Wirkung von — auf die Brownsche Bewegung, v. J. Kolb . . . 194
— — Bemerkungen v. A. Deubner 198
— — Bemerkungen v. R. Fürth 198
Polierte Metallflächen: Zur Struktur —, v. E. Plessing 618
Porzellan: Die Wärmeleitzahl von — und Kieselgurformstein bis 800° C, v. W. Koch 431
Prädissoziation im *CO*-Spektrum bei 8,83 Volt, v. R. Schmid u. L. Gerö 460
Primäreffekte: Über die — der Strahlenwirkung auf Drosophila-Eier, v. K. Sommermeyer. (Ph.) 953
Primärstrom: Änderung der Fehler von Stromwandlern durch Abschalten des —, v. W. Bähre 623

Q.

Quadratische Leistungsaufnahme: Überlagerung von Gleich- und Wechselstrom in Stromverbrauchern mit —, v. W. Leo 201
Quantenmechanik: Die Lichtabsorption von Kohlenwasserstoffen nach der —, v. Th. Förster. (Ph.) 925
Quasi-kristalline und kristalline Flüssigkeiten, v. F. C. Frank 530
Quecksilberbogensäule: Über die radiale Inhomogenität der Strahlungsemission in der kontrahierten —, v. E. Fischer u. H. König . . . 313
Quecksilberdampflampen hoher Leuchtdichte, v. R. Rompe u. W. Thouret. (Ph.) 944
Quecksilberhochdruckentladung: Breite und Verschiebung von Spektrallinien in der —, v. P. Schulz. (Ph.) 899
Quecksilberhochdrucklampen: Eigenschaften der — mit mehreren Entladungsbögen, v. J. Kern u. H. Krefft. (Ph.) 947
Quecksilberniederdruckentladung: Über die Strahlung der Wellenlänge 2537 Å in der —, v. F. Rößler u. F. Schönherr. (Ph.) . . . 902
Querfelder: Über die elektrische Leitfähigkeit von Bleikristallen bei tiefen Temperaturen in starken magnetischen —, v. E. Justi u. H. Scheffers 591

R.

Radial expandierende Nebelkammer: Eine neue —, v. F. Trey 343
Radiale Inhomogenität: Über die — der Strahlungsemission in der kontrahierten Quecksilberbogensäule, v. E. Fischer u. H. König 313
Radioaktives Arsen: Koinzidenzmessungen an den β- und γ-Strahlen des künstlich —, v. F. Norling. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879

Seite

Radioaktivität: Künstliche —, v. K. Diebner u. E. Graßmann. III. (Z.B.) 469
Ramanspektren der ClO'-, ClO_2'- und BO_3'''-Ionen, v. Th. G. Kujumzelis. (Vorläufige Mitteilung.) 605
Rao, B. S. M., Bemerkungen zur „Ringstruktur des Elektrons" 187
— Antwort auf Starks Bemerkungen 193
Rayleighsche Stromwaage: Bemerkungen über die Korrektion für den Wicklungsraum der Spulen an der —, v. H. v. Steinwehr u. W. Gremmer 300
Rayleighstrahlung: Die Struktur der — von Flüssigkeiten, v. K. Birus 80
Regler, F., Grundzüge der Röntgenphysik I (B.) 103
Reguliervorrichtung für schwache Gasströmungen, v. J. W. Hiby 107
Reibung: Über die innere — fester Körper. II. Mitteilung: Thermische Dämpfung bei Biegeschwingungen, v. K. Bennewitz u. H. Rötger. (Ph.) 835
Relaxation: Die paramagnetische —, v. P. Debye 616
— Dispersion und —. (Ph.) 800
— und elektrische Eigenschaften, v. H. Falkenhagen. (Ph.) 806
— Neuere Versuche zur Struktur, — und Dispersion in Flüssigkeiten, v. J. Malsch. (Ph.) 840
— Einfluß der Molekelstruktur auf die dielektrische —, v. E. Fischer. (Nach Versuchen gemeinsam mit F. C. Frank, S. Miyamoto u. A. Budó.) (Ph.) 845
Relaxationserscheinungen: Die akustischen —, v. H. O. Kneser. (Ph.) 800
— Zur Theorie der —, v. R. de L. Kronig. (Ph.) 823
— Experimentelle Beiträge zu elektrischen —, v. E. Plötze. (Ph.) 848
Relaxationszeit und Molekülgestalt, v. S. Miyamoto u. A. Budó. (Z.) 587
Resonanzen bei der (n, α)-Umwandlung von Neon, v. K. Gailer. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
Reversible Wandverschiebungen: Versuche über — und irreversible Wandverschiebungen zwischen antiparallel magnetisierten Weißschen Bezirken, v. M. Kersten. (Ph.) 860
Rhodium: Bestimmung der Wärmeausdehnung von einigen Aluminium- und Magnesiumlegierungen, sowie vom —, v. H. Ebert . . 6
Richter, E.-F., u. **G. Pfestorf**, Über den Isolationswiderstand von keramischen Werkstoffen bei Temperaturen bis zu 900° 141
Richter, M., Das Schrifttum über Goethes Farbenlehre. (B.) 718
Riedinger, A., Dipolmoment und freie Drehbarkeit 380
Ringstruktur: Bemerkungen zur „— des Elektrons", v. B. S. M. Rao 187
Ritschl, R., Die Hyperfeinstruktur der Aluminium-Funkenlinie 2660,2 Å 287
— u. **R. Siksna**, Zusammenhang zwischen Verstärkung und Schwächung von Serien durch das elektrische Feld 767
— u. **J. Stark**, Lichtemission und Ionisierung von Bewegungszuständen des Wasserstoffatoms in starken elektrischen Feldern 517
— — u. **H. Verleger**, Weitere Erfahrung über die Axialität der Lichtemission des Wasserstoffatoms im elektrischen Feld 593
Rohr, M. v., Ernst Abbes Apochromate. (B.) . 232
Rompe, R., u. **W. Thouret**, Quecksilberdampflampen hoher Leuchtdichte. (Ph.) 944

Seite

Röntgenbetriebe: Strahlenschutzmessungen in medizinischen und technischen — unter Berücksichtigung der Keimschädigungsgefahr, v. R. Jaeger u. H. Stubbe 671
Röntgen-Einheit: Der Einfluß der Elektrodendicke und der Elektrodenstellung auf die Absolutbestimmung der r-Einheit, v. W. Wehrheim 174
— Zehn Jahre Erfahrungen in der Wahrung der „r"-Einheit und in der Meßgenauigkeit und der Konstanz der Eichstandgeräte, v. H. Küstner. (Z.B.) 743
Röntgenintensitäten: Eine Methode zur Messung von — mit dem Zählrohr, v. P. Ohlin . . 567
Röntgenographische Untersuchungen: Magnetische und — an Nickel-Platin-Legierungen, v. A. Kußmann u. H. Nitka 373
Röntgenstrahlen: Beton als Schutzstoff gegen harte —, v. F. Heidenreich u. R. Jaeger 541
— — Berichtigung 622
— Streuung von — an Beryllium unter kleinen Winkeln, v. K. Alexopoulos u. S. Peristerakis 688
— Der Einfluß des Wandmaterials auf die Ionisationsmessung der — mit der Faßkammer und eine neuartige Faßkammer, v. H. Hase u. H. Küstner 737
Röntgenstrahlung: Die Bestimmung der an Gasen inkohärent gestreuten —, v. K. Hoffmann 695
Röntgentagung 1938. (N.) 200
Rößler, F., u. **F. Schönherr**, Über die Strahlung der Wellenlänge 2537 Å in der Quecksilberniederdruckentladung. (Ph.) 992
Rotation: Die — der Dipole in Lösungen, v. P. Girard u. P. Abadie 691
Rötger, H., u. **K. Bennewitz**, Über die innere Reibung fester Körper. II. Mitteilung: Thermische Dämpfung bei Biegeschwingungen. (Ph.) 835
Rothe, R., Höhere Mathematik für Mathematiker, Physiker und Ingenieure. Teil IV. Heft 5 u. 6. (B.) 104
Rubidium: Das Verhalten zusammengesetzter Photokathoden des K, Rb und Cs im Ultravioletten, v. W. Kluge. (Ph.) 911
Rump, W., u. **W. Hohle**, Prüfung empfindlicher Wechselstrom-Zeigerinstrumente mit Nullmethoden 169
Rupp, H., Die Leuchtmassen und ihre Verwendung. (B.) 719

S.

Saha, N. K., Beziehungen zwischen den Umwandlungen des Fluors durch α-Strahlen. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
Samariumion: Die magnetische Suszeptibilität von Sm^{+++} in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 293° und 800° K, v. O. E. Frivold u. L. Lunde 571
Schack, A., Bemerkung zu einer Arbeit v. — „Über die Strahlung der Feuergase und ihre praktische Berechnung", v. O. Bronder . . 629
Schade, R., Über die Ursache des Abreißens von Zählrohrentladungen. (Ph.) 968
Schaefer, Cl., Einführung in die theoretische Physik. 3. Bd. II. Teil. (B.) 560
Schaefer-Düsing, Lehrbuch der Experimental-Physik für technische Lehranstalten, v. K. Düsing. 6. Aufl. (B.) 391

Seite

Scheffers, H., u. **E. Justi,** Über die Widerstandsänderung von Aluminiumeinkristallen in starken magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen 105
— — Über die elektrische Leitfähigkeit von Bleikristallen bei tiefen Temperaturen in starken magnetischen Querfeldern 591
Scheibe, A., Piezoelektrizität des Quarzes. (B.) 957
Schintlmeister, J., Eine Methode zur Bestimmung der Richtung und zur Unterscheidung von α- und H-Strahlen in einer Ionisationskammer 612
Schleede, A., u. **B. Bartels,** Untersuchungen über das An- und Abklingen des Leuchtvorganges bei Phosphoren. I. Mitteilung. (Ph.) . . . 936
Schmaltz, G., Technische Oberflächenkunde. Feingestalt und Eigenschaften von Grenzflächen technischer Körper insbesondere der Maschinenteile. (B.) 136
Schmid, R., u. **L. Gerö,** Prädissoziation im CO-Spektrum bei 8,83 Volt 460
Schmidt, E., Einführung in die technische Thermodynamik. (B.) 56
Schmidt, O. v., Über Knallwellenausbreitung in Flüssigkeiten und festen Körpern. (Ph.) . . . 868
Schmidt, R., Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Depolarisationsgrades von gasförmigem CO_2, N_2O und C_2H_2 574
Schnippenkötter-Weyres, Physik der Luftfahrt. (B.) 168
Schober, H., Neuere Untersuchungen über Sehschärfe, Auflösungsvermögen der optischen Instrumente und besonders des menschlichen Auges. (Ph.) 934
Schoch, A., Die physikalischen und technischen Grundlagen der Schalldämmung im Bauwesen. (B.) 534
Schön, M., Zur Physik der Strahlungsumwandlung durch Leuchtstoffe. (Ph.) 940
Schönherr, F., u. **F. Rößler,** Über die Strahlung der Wellenlänge 2537 Å in der Quecksilberniederdruckentladung. (Ph.) 902
Schulz, G., Formelsammlung zur praktischen Mathematik. (B.) 168
Schulz, P., Beeinflussung der Breite und Lage von Spektrallinien durch Gase. (Z.B.) . . . 412
— Breite und Verschiebung von Spektrallinien in der Quecksilberhochdruckentladung. (Ph.) 899
Schulze, A., Elektrische und thermische Untersuchungen an Manganin II 300
— Über den Widerstandswerkstoff Isabellin . . 401
— u. **W. Gremmer,** Das elektrische Verhalten der Manganferrite 205
Schwefelwasserstoff: Brechungsexponent und Molrefraktion des leichten und schweren —, v. O. E. Frivold, O. Hassel u. E. Hetland 224
Schwingungen: Zur Frage der Stoßanregung intramolekularer —, v. A. Eucken u. L. Küchler. (Ph.) 831
Seeliger, R., Angewandte Atomphysik. (B.) . . 993
Sehschärfe: Neuere Untersuchungen über —, Auflösungsvermögen der optischen Instrumente und besonders des menschlichen Auges, v. H. Schober. (Ph.) 934
Seidl, F., Der anomale Ladungsstrom in Seignettesalzkristallen 714
Seignettesalzkristalle: Der anomale Ladungsstrom in —, v. F. Seidl 714
Sekundärelektronen-Emission: Einige Versuche zur —, v. R. Kollath. (Ph.) 916
Serien: Zusammenhang zwischen Verstärkung und Schwächung von — durch das elektrische Feld, v. R. Ritschl u. R. Siksna 767

Seite

Siksna, R., u. **R. Ritschl,** Zusammenhang zwischen Verstärkung und Schwächung von Serien durch das elektrische Feld 767
Smekal, A., Über die Molekularvorgänge an der Elastizitätsgrenze 228
Sommer, J. J., Theoretische und experimentelle Beiträge zur Frage der turbulenten Geschwindigkeitsverteilung. Teil I, II 110, 454
Sommerfeld, A., Zum 70. Geburtstage 5. Dezember 1938 799
Sommermeyer, K., Über die Primäreffekte der Strahlenwirkung auf Drosophila-Eier. (Ph.) 953
Spannungen: Der Überschlag in Vakuumröhren bei hohen —, v. H. Neuert 309
Speiser, A., Die Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung. 3. Aufl. (B.) 430
Spektrallinien: Beeinflussung der Breite und Lage von — durch Gase, v. P. Schulz. (Z.B.) . . 412
— Der Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die Polarisation von — im magnetischen Feld, v. J. Stark u. H. Verleger 763
— Breite und Verschiebung von — in der Quecksilberhochdruckentladung, v. P. Schulz. (Ph.) 899
Spektren: Über die — des Zäsiummoleküls, v. W. Finkelnburg u. O. Th. Hahn 98
Spektroskopie: Statistik der —, v. H. Kayser 466
Spektrum: Prädissoziation im CO- — bei 8,83 Volt, v. R. Schmid u. L. Gerö 460
Spezialarbeiten aus dem Geophysikalischen Institut und Observatorium der Universität Leipzig. 8. Bd. Hrsg. v. L. Weickmann. (B.) 622
Spezifische Anziehung: Zur Frage einer — zwischen Genmolekülen, v. P. Jordan 711
Spinerhaltungssatz: Experimenteller Beitrag zur Frage der Gültigkeit des —, v. K. Gailer 407
Spulen: Bemerkungen über die Korrektion für den Wicklungsraum der — an der Rayleighschen Stromwaage, v. H. v. Steinwehr u. W. Gremmer 399
Stahlflaschen: Genaue Bestimmung des Gasinhalts von —, v. J. Otto 137
Stark, J., Physikalische Wirklichkeit und dogmatische Atomtheorien 189
— — Antwort auf Starks Bemerkungen, v. B. S. M. Rao. 193
— Zur Geschichte der Vorstellung von der Axialität der Struktur des Elektrons . . . 735
— u. **R. Ritschl,** Lichtemission und Ionisierung von Bewegungszuständen des Wasserstoffatoms in starken elektrischen Feldern . . 517
— — u. **H. Verleger,** Weitere Erfahrung über die Axialität der Lichtemission des Wasserstoffatoms im elektrischen Feld 503
— u. **H. Verleger,** Der Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die Polarisation von Spektrallinien im magnetischen Feld 763
— — Über den Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die Polarisation der Lichtemission im magnetischen Feld. (Ph.) 899
Staubtechnik: Tagung des Fachausschusses für — des Vereins deutscher Ingenieure im NSBDT. am 7. April 1938 in Berlin. (N.) 326
Staude, H., u. **E. Stenger,** Fortschritte der Photographie. Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie. 5. Bd. (B.) 950
Stein, R., u. **E. Hippauf,** Versuche zur Ermittlung des Verlaufes des dielektrischen Nachladestromes 90
Steinwehr, H. v., u. **W. Gremmer,** Bemerkungen über die Korrektion für den Wicklungsraum der Spulen an der Rayleighschen Stromwaage 399

Seite

Stenger, E., u. H. Staude, Fortschritte der Photographie. Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie. 5. Bd. (B.) 956
Sterne: Über Elementumwandlungen im Innern der —, v. C. F. v. Weizsäcker. II 933
Stickstoffoxydul: Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Depolarisationsgrades von gasförmigem CO_2, N_2O und C_2H_2, v. R. Schmidt 574
Stimmtonfrage: Die Regelung der — im deutschen Hoheitsgebiet. (N.) 306
Stoßanregung: Zur Frage der — intramolekularer Schwingungen, v. A. Eucken u. L. Küchler. (Ph.) 831
Strahlen: Eine Methode zur Bestimmung der Richtung und zur Unterscheidung von α- und H- — in einer Ionisationskammer, v. J. Schintlmeister 612
— Beziehungen zwischen den Umwandlungen des Fluors durch α- —, v. N. K. Saha. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.). 879
— Kernphotoeffekte mit den γ- — aus ^{11}B (p, γ), v. W. Bothe u. W. Gentner. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
— Koinzidenzmessungen an den β- und γ- — des künstlich radioaktiven Arsens, v. F. Norling. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
Strahlenschutzmessungen in medizinischen und technischen Röntgenbetrieben unter Berücksichtigung der Keimschädigungsgefahr, v. R. Jaeger u. H. Stubbe 671
Strahlenwirkung: Biologische — und Physik der Gene, v. P. Jordan. (Z.B.) 345
— Über die Primäreffekte der — auf Drosophila-Eier, v. K. Sommermeyer. (Ph.) 953
Strahlung: Bemerkung zu einer Arbeit v. A. Schack: „Über die — der Feuergase und ihre praktische Berechnung", v. O. Bronder . . 620
— Mehrfachzertrümmerung von Atomkernen durch kosmische —; Ergebnisse aus 154 Zertrümmerungssternen in photographischen Platten, v. H. Wambacher. (Ph.) 883
— Über die — der Wellenlänge 2537 Å in der Quecksilberniederdruckentladung, v. F. Rößler u. F. Schönherr. (Ph.) 902
Strahlungsemission: Über die radiale Inhomogenität der — in der kontrahierten Quecksilberbogensäule, v. E. Fischer u. H. König . . 313
Strahlungsquanten: Zur Analyse der biologischen Wirkung von —, v. P. Jordan. (Ph.) . . . 951
Strahlungsumwandlung: Zur Physik der — durch Leuchtstoffe, v. M. Schön. (Ph.) 940
Streulicht: Die Depolarisation des molekularen — von wäßrigen Elektrolytlösungen, v. K. Hogrebe 23
Streuung von Röntgenstrahlen an Beryllium unter kleinen Winkeln, v. K. Alexopoulos u. S. Peristerakis 688
Stromverbraucher: Überlagerung von Gleich- und Wechselstrom in — mit quadratischer Leistungsaufnahme, v. W. Leo 201
Stromwaage: Bemerkungen über die Korrektion für den Wicklungsraum der Spulen an der Rayleighschen —, v. H. v. Steinwehr u. W. Gremmer 309
Stromwandler: Änderung der Fehler von — durch Abschalten des Primärstromes, v. W. Bähre 623
Struktur: Die — der Rayleighstrahlung von Flüssigkeiten, v. K. Birus 80

Seite

Struktur: Ferromagnetismus und — von Manganferriten, v. A. Kußmann u. H. Nitka . . 208
— Zur — polierter Metallflächen, v. E. Plessing 618
— Zur Geschichte der Vorstellung von der Axialität der — des Elektrons, v. J. Stark . . . 735
— Neuere Versuche zur —, Relaxation und Dispersion in Flüssigkeiten, v. J. Malsch. (Ph.) 840
Stubbe, H., u. R. Jaeger, Strahlenschutzmessungen in medizinischen und technischen Röntgenbetrieben unter Berücksichtigung der Keimschädigungsgefahr 671
Substandards: Die — in der Massenspektrographie, v. J. Mattauch. (Ph.) 802
Supraleiter: Über ein elektronentheoretisches Modell des —, v. H. Welker. (Ph.) 920
Susceptibilität: Die magnetische — von Sm^{+++} in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 293° und 800° K, v. O. E. Frivold u. L. Lunde 571

T.

Teichmann, H., Zur Wirkungsweise zusammengesetzter Photokathoden. Ph.) 914
Teichmann-Gey, Einführung in die Lehre vom Schuß (Ballistik). (B.) 430
Temperatur: Die magnetische Susceptibilität von Sm^{+++} in Abhängigkeit von der — zwischen 293° und 800° K, v. O. E. Frivold u. L. Lunde 571
Temperaturen: Über die Widerstandsänderung von Aluminiumeinkristallen in starken magnetischen Feldern bei tiefen —, v. E. Justi u. H. Scheffers 105
— Über den Isolationswiderstand von keramischen Werkstoffen bei — bis zu 900°, v. G. Pfestorf u. E.-F. Richter 141
— Über die elektrische Leitfähigkeit von Bleikristallen bei tiefen — in starken magnetischen Querfeldern, v. E. Justi u. H. Scheffers . 591
Temperaturabhängigkeit: Untersuchung der — des Depolarisationsgrades von gasförmigem CO_2, N_2O und C_2H_2, v. R. Schmidt . . . 574
— Über die — der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten, v. K.-H. Grodde 772
Temperaturbewegung: Die Geschwindigkeitsverteilung elastisch stoßender Elektronen in einem Gas, dessen Moleküle ihre — ausführen, v. R. Lichtenstein 646
Temperatur-Nullpunkt: Die Druck-Dichte-Beziehung der Elemente bei höheren Drucken am —, v. H. Jensen. (Ph.) 877
Thermische Beanspruchung: Nachwirkungserscheinungen bei mechanischer und — von Kunstharzen, v. S. Erk u. W. Holzmüller 535
Thermische Dämpfung: Über die innere Reibung fester Körper. II. Mitteilung: — bei Biegeschwingungen, v. K. Bennewitz u. H. Rötger. (Ph.) 855
Thermische Untersuchungen: Elektrische und — an Manganin, v. A. Schulze. II 309
Thermodynamische und kinetische Betrachtungen über das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigung von Lösungen, v. K. Fredenhagen 317
— — Bemerkung v. K. F. Herzfeld 325
Thieme, E., Über die Einwirkung von Ultraschallwellen auf Lösungen hochpolymerer Substanzen 384
Thouret, W., u. R. Rompe, Quecksilberdampflampen hoher Leuchtdichte. (Ph.) 944

Seite

Tichanowsky: Zur Theorie der Lichtstreuung in der Erdatmosphäre, v. A. Hammad. Bemerkung zu einer Arbeit von —. (Z.) 168
Tiefe Temperaturen: Über die Widerstandsänderung von Aluminiumeinkristallen in starken magnetischen Feldern bei —, v. E. Justi u. H. Scheffers 105
— Über die elektrische Leitfähigkeit von Bleikristallen bei — in starken magnetischen Querfeldern, v. E. Justi u. H. Scheffers . . . 501
Tingwaldt, C., Die Absorption der Kohlensäure im Gebiet der Bande $\lambda = 4{,}3\ \mu$ zwischen 300° und 1000° absolut 1
— — Bemerkung v. O. Bronder 620
Tomaschek-Grimsehl, Lehrbuch der Physik. Bd. II, 2. 8. Aufl. (B.) 694
Toepler, M., Über den Lichtstoß des Funkens und die Senkung der Funkenspannung durch ihn 523
Trägheit: Eine neue Meßmethode der — des Kerreffekts, v. O. Maercks u. W. Hanle. (Ph.) . 852
Treu, M., F. Fischer u. B. Gudden, Über den Bleiglanzlichtdetektor 127
Trey, F., Eine neue radial expandierende Nebelkammer 343
Turbulente Geschwindigkeitsverteilung: Theoretische und experimentelle Beiträge zur Frage der —, v. J. J. Sommer. Teil I. II . . . 110, 454

U.

Ultraschall: Über die Dispersion des — in Flüssigkeiten, v. A. K. Dutta 186
— Absorption von — in Flüssigkeiten nach einer optischen Meßmethode, v. H. Grobe . . . 333
Ultraschallwellen: Über die Einwirkung von — auf Lösungen hochpolymerer Substanzen, v. E. Thieme 384
Ultraviolett: Das Verhalten zusammengesetzter Photokathoden des *K*, *Rb* und *Cs* im —, v. W. Kluge. (Ph.) 911
Umwandlung: Über die α-β- — des Mangan, v. G. Johannsen u. H. Nitka 440
— Resonanzen bei der (n, α)- — von Neon, v. K. Gailer. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
Umwandlungen: Beziehungen zwischen den — des Fluors durch α-Strahlen, v. N. K. Saha. (Kernphysikalische Arbeiten, v. W. Bothe.) (Ph.) 879
— Über die Winkelverteilung der Kerntrümmer der — $D + D = {}^3H + p$ und ${}^{11}B + p = {}^8Be + \alpha$, v. H. Neuert. (Ph.) 890
Ungesättigte Verbindungen: Die Dipolmomente —, v. M. Gorman, R. M. Davis u. P. M. Groß. II 181
Unsöld, A., Physik der Sternatmosphären. (B.) . 719
Untersetzer: Ein — mit nur zwei Hochvakuumröhren für jede Stufe, v. K. E. Forsman . . 410
Uyterhoeven, W., Elektrische Gasentladungslampen. Unter Mitarbeit v. K. W. Hess. (B.). . 796

V.

Vakuumröhren: Der Überschlag in — bei hohen Spannungen, v. H. Neuert 309
VDI-Jahrbuch 1938. Hrsg. v. A. Leitner. (B.) . 718
Verbindungen: Die Dipolmomente ungesättigter —, v. M. Gorman, R. M. Davis u. P. M. Groß. II 181

Seite

Verleger, H., u. H. Angenetter, Weitere Versuche zur Polarisation der Lichtemission von Kanalstrahlen 328
— u. J. Stark, Der Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die Polarisation von Spektrallinien im magnetischen Feld 763
— — Über den Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die Polarisation der Lichtemission im magnetischen Feld. (Ph.) 896
— — u. R. Ritschl, Weitere Erfahrung über die Axialität der Lichtemission des Wasserstoffatoms im elektrischen Feld 503
Verstärkerfolien: Die Messung der Zeichenschärfe von —, v. H. Nitka 436
Vorlesungsverzeichnis: Nachtrag für das Winterhalbjahr 1937/38 54
— — für das Sommerhalbjahr 1938 391
— — Berichtigung 462
— — für das Winterhalbjahr 1938/39 720
— — Nachtrag für das Winterhalbjahr 1938/39 796

W.

Wambacher, H., Mehrfachzertrümmerung von Atomkernen durch kosmische Strahlung; Ergebnisse aus 154 Zertrümmerungssternen in photographischen Platten. (Ph.) 883
Wandenergie: Die — bei großen Barkhausen-Sprüngen, v. W. Döring u. H. Haake. (Ph.) 865
Wandmaterial: Der Einfluß des — auf die Ionisationsmessung der Röntgenstrahlen mit der Faßkammer und eine neuartige Faßkammer, v. H. Hase u. H. Küstner 737
Wandverschiebungen: Versuche über reversible u. irreversible — zwischen antiparallel magnetisierten Weißschen Bezirken, v. M. Kersten. (Ph.) 860
Wärmeausdehnung: Bestimmung der — von einigen Aluminium- und Magnesiumlegierungen, sowie vom Rhodium, v. H. Ebert . . . 6
Wärmelehre: Neues Normblatt DIN 1345 „Formelgrößen und Einheiten der — und Wärmetechnik". (N.) 720
Wärmeleitzahl: Die — von Porzellan und Kieselgurformstein bis 800° C, v. W. Koch . . . 431
Wärmeübertragung: Neues Normblatt „—". (N.) 56
Wasserstoffatom: Weitere Erfahrung über die Axialität der Lichtemission des — im elektrischen Feld, v. J. Stark, R. Ritschl u. H. Verleger 503
— Lichtemission und Ionisierung von Bewegungszuständen des — in starken elektrischen Feldern, v. J. Stark u. R. Ritschl . 517
Wäßrige Elektrolytlösungen: Die Depolarisation des molekularen Streulichtes von —, v. K. Hogrebe 23
Wechselfelder: Ferromagnetismus bei hochfrequenten —, v. R. Becker. (Ph.) 856
Wechselspannung: Eine Methode für absolute Messung der Kerrkonstanten mit —, v. V. Björnståhl 585
Wechselstrom: Überlagerung von Gleich- und — in Stromverbrauchern mit quadratischer Leistungsaufnahme, v. W. Leo 201
Wechselstrom-Zeigerinstrumente: Prüfung empfindlicher — mit Nullmethoden, v. W. Hohle u. W. Rump 169
Wehner, E., Über Kennlinien am System Kupfer-Kupferoxydul-Kupfer 445

Seite

Wehrheim, W., Der Einfluß der Elektrodendicke und der Elektrodenstellung auf die Absolutbestimmung der r-Einheit 174
Weinhold, A., Leitfaden der Physik. 23., neubearb. Aufl. v. L. Weinhold. (B.) 104
Weißsche Bezirke: Versuche über reversible und irreversible Wandverschiebungen zwischen antiparallel magnetisierten —, v. M. Kersten. (Ph.) 860
Weizsäcker, C. F. v., Über Elementumwandlungen im Innern der Sterne. II 633
Welker, H., Über ein elektronentheoretisches Modell des Supraleiters. (Ph.) 920
Wellenlänge: Über die Strahlung der — 2537 Å in der Quecksilberniederdruckentladung, v. F. Rößler u. F. Schönherr. (Ph.) 902
Werkstoffe: Über den Isolationswiderstand von keramischen — bei Temperaturen bis zu 900°, v. G. Pfestorf u. E.-F. Richter 141
Wessel, P., Physik für Studierende an Technischen Hochschulen und Universitäten. Hrsg. v. V. Riederer von Paar. (B.) 720
Westphal, W. H., Physikalisches Praktikum. (B.) 670
Weyres-Schnippenkötter, Physik der Luftfahrt. (B.) 168
Wicklungsraum: Bemerkungen über die Korrektion für den — der Spulen an der Rayleighschen Stromwaage, v. H. v. Steinwehr u. W. Gremmer 369
Widerstandsänderung: Transversale und longitudinale — von zweiwertigen Metallen kubischraumzentrierter Kristallstruktur, v. M. Kohler 9
— Über die — von Aluminiumeinkristallen in starken magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen, v. E. Justi u. H. Scheffers . . 105
Widerstandsmessungen am Kupferoxydul bei hohen Feldstärken, v. F. P. Henninger . . 216
Widerstandswerkstoff: Über den — Isabellin, v. A. Schulze 401

Seite

Winkeleinheiten: Normung der — und Winkelteilungen. (N.) 622
Winkelverteilung: Über die — der Kerntrümmer der Umwandlungen $D + D = {}^3H + p$ und ${}^{11}B + p = {}^8Be + \alpha$, v. H. Neuert. (Ph.) 860
Wirkungsweise: Über die — des Funkenzählers, v. H. Greinacher. (Ph.) 906
— Zur — zusammengesetzter Photokathoden, v. H. Teichmann. (Ph.) 914

Z.

Zählrohr: Eine Methode zur Messung von Röntgenintensitäten mit dem —, v. P. Ohlin . . 567
Zählrohre: Bestimmung des Nulleffektes an —, v. H. Osterwisch 661
Zählrohrentladungen: Über die Ursache des Abreißens von —, v. R. Schade. (Ph.) 908
Zanstra, H., Théorie de l'émission de la lumière des nébuleuses. (B.) 500
Zäsium: Das Verhalten zusammengesetzter Photokathoden des *K*, *Rb* und *Cs* im Ultravioletten, v. W. Kluge. (Ph.) 911
Zäsiummolekül: Über die Spektren des —, v. W. Finkelnburg u. O. Th. Hahn 98
Zeichenschärfe: Die Messung der — von Verstärkerfolien, v. H. Nitka 430
Zeigerinstrumente: Prüfung empfindlicher Wechselstrom- — mit Nullmethoden, v. W. Hohle u. W. Rump 169
Zeitmeßkunde: Preisverteilung für 1937 der Gesellschaft für — und Uhrentechnik E. V. in Berlin. (N.) 56
Zweiwertige Metalle: Transversale und longitudinale Widerstandsänderung von — kubischraumzentrierter Kristallstruktur, v. M. Kohler 9

Namensverzeichnis der „Personalien"

Alder, K. 56.
Aschenbrenner, Cl. 670.

Baumbach, S. 958.
Bechtold, K. 502.
Behmann, H. 762.
Bentz, A. 798.
Berg, H. 958.
Beyer, M. 958.
Biermann, L. 694.
Blasius, E. † 136.
Blenk, H. 104.
Bode, H. 136.
Bohnhoff 958.
Bragg, W. L. 360.
Briegleb, G. 136.
Broglie, L. V. de 398.
Brüderlink, R. 56.
Buch-Andersen, E. † 50.
Büge, M. 958.
Burkhardt, F. 398.
Butenandt, A. 694.

Capobus, R. 670.
Carlsohn, H. 798.
Collatz, L. 670.
Courvoisier, L. 232.
Cremer, H. 694.
Criegee, R. 366.
Czerny, M. 398.

Dames, W. 136.
Debye, P. 430.
Deuring, M. 670.
Donnan, F. G. 104.
Döpel, R. 726.
Döring, Th. 694.

Eckert, P. 670.
Einecke, E. 726.
Engell, W. 462.
Erbacher, O. 798.

Fesefeldt, H. 56.
Finkelnburg, W. 694.
Fischer, E. 726.
Fischer, J. 502.
Fleischmann, R. 398.
Fries, K. 590.
Fuchs, W. 366.

Gebelein, H. 694.
Geib, K. H. 762.
Geiger, R. 168.
Gentner, W. 104.
Gildenmeister, E. † 502.
Gittinger, P. 232.
Gleu, K. 726.
Gombás, P. 798.
Grundmann, Chr. 366.
Güntherschulze, A. 622, 670.
Güssow, M. 958.

Haack, W. 958.
Haberland, G. 366.
Haberland, H. 958.
Hallström, E. N. E. 366.
Hartinger, H. 398.
Hartmann, H. 726.
Hartmann-Kempf, R. † 622.
Hecht, F. 958.
Hecker, O. † 726.
Heinrich, H. 232.
Helberger, H. 398.
Hergesell, H. † 534.
Hertel, H. 958.
Herzog, A. 168.
Hess, H. 430.
Hesse, G. 430.
Heuser, P. 366.
Hiedemann, E. 694.
Hilpert, G. 590.
Hinderer, H. 398.
Hinzpeter, A. 136.
Hofmann, W. 398.
Holde, D. † 534.
Holleck, L. 430.
Hopkins, F. G. 762.
Hort, W. † 590.
Hückel, E. 56.

Iglisch, R. 534.
Immendorf, H. † 168.

Jäger, G. † 232.
Jenckel, E. 462.
Jost, W. 462.

Kadmer, E. 762.
Kast, W. 136.
Kautz, S. 462.
Keller, O.-H. 366.
Kern, W. 590.
Kneschke, A. 398.
Kneser, H. 430.
Kniehahn, W. 534, 694.
Kohlschütter, V. † 726.
König, M. † 726.
Kopfermann, H. 104.
Kordes, E. 398.
Körting, J. 762.
Krabbe, W. 798.
Krause, W. 104.
Krauß, F. † 622.
Krauss, W. 136.
Krell, O. † 366.
Kröger, C. 502.
Kröhnke, F. 694.
Krull, W. 958.
Kuhn, R. 958.
Kullgren, C. F. 366.
Kutzscher, E. 56.

Landau, E. † 232.
Landt, E. 502.
Lanz, E. 56.
Lettré, H. 534, 670.
Lieser, Th. 798.
Lipp, M. 762.
Lüttringhaus, A. 670.

Machu, W. 430.
Maier, W. 136.
Malsch, J. 462.
Marder, M. 958.
Marsh, J. E. † 502.
Maruhn, K. 694.
Meuwsen, A. 398.
Meurer, J. † 168.
Meyer, E. 430.
Meyeren, W. v. 168.
Micheel, F. 136.
Miolati, A. 56.
Mollwo, E. 670.
Mordey, W. M. † 622.
Mügge, R. 56.
Mühlsteph, W. 168.
Müller, M., Jena 958.
Müller, M., Tüb. 430.
Münzner, H. 366.

Neber, P. 366.

Oberdorfer, G. 462.
Oelkers, H. A. 366.

Papperitz, E. † 622.
Parravano, N. † 670.
Philipp, K. 694, 762.
Pilowski, K. 502.
Pose, H. 502.
Poethke, W. 398.

Quade, W. 762.

Radakovič, Th. † 136.
Raether, H. 366.
Reddelien, G. † 168.
Regener, E. 104.
Renshaw, R. R. † 762.
Reser, E. 104.
Rieche, A. 726.
Rienäcker, G. 762.
Rimarski, W. 104.
Rohrbach, H. 56.
Röhrs, W. 136.

Saha, M. N. 622.
Schäfer, O. 168.
Scheiber, J. 366, 798.
Schlichting, H. 398.
Schmidt, F. 168.
Schmidt, H. 670.
Schmieden, K. 694.
Schmitz, W. L. 694.
Schneider, R. 462.
Schroeder, W. 366.
Schulz, G. V. 958.
Schulz, W. 366.
Schwalbe, C. † 670.
Seifert, H. 958.
Seith, W. 726.
Siedel, W. 168.
Siegel, C. 136.
Sonntag, R. 430.
Specht, W. 798.
Staib, K. † 104.
Stamm, H. 136.
Stemmler, G. 366.
Stobbe, H. † 622.
Stobbe, J. 762.
Stollé, R. † 670.
Storch, L. † 200.
Suckstorff, G. A. 104.
Szent-Györgyi, A. 798.

Täufel, K. 694.
Teichmüller, J. † 590.
Thilo, E. 694.
Thyssen-Bornemisza, St. v. 462.
Timerding, H. 726.
Todt, F. 462, 694.
Tollert, H. 366.
Trensein, E. 56.

Ulbrich, E. 104.
Ulm, H. 366.

Vahlen, Th. 200.
Vierling, O. 694.
Villiger, W. † 200.
Vincke, E. 366.
Vogt, E. 798.
Volkmann, H. 104.

Wachtel, O. 366.
Wagner, H. 798.
Waetzmann, E. † 590.
Weber, W. 694.
Wedekind, E. † 798.
Weibke, F. 104.
Weise, K. 958.
Werkmeister, P. 590.
Wesch, L. 136.
Wiberg, E. 958.
Wien, M. † 232.
Winkelmann, M. 762.
Winterfeld, K. 958.
Witt, E. 366, 462.
Wolf, Leopold 232.
Wolf, Lothar 398.
Wolmann, W. 366.

Zdralek, O. 694.
Zeile, K. 366.
Ziegler, K. 366.